

SÉRIE A : N° 2011
N° D'ORDRE : 2878

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Madeleine PERRIER

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude de l'iodure de magnésium

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le *9 décembre* 1942 devant la Commission d'examen

MM. G. PASCAL, *Président*

E. HACKSPILL }
L. WYART } *Examineurs*

TYPOGRAPHIE FIRMIN-DIDOT ET C^{ie}

MESNIL-SUR-L'ESTRÉE (EURE)

—
1942

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Madeleine PERRIER

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude de l'iodure de magnésium

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le *9 décembre* 1942 devant la Commission d'examen

MM. G. PASCAL, *Président*

E. HACKSPILL

L. WYART

} *Examineurs*

TYPOGRAPHIE FIRMIN-DIDOT ET C^{ie}

MESNIL-SUR-L'ESTRÉE (EURE)

—
1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires. . . . M. MOLLIARD.
M. CH. MAURAIN.

Doyen..... M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.



<i>Professeurs honoraires</i>	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	CH. FABRY.	CARTAN.
	DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
	LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
	VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
	PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
	LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ. . . . T	Zoologie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM. . . T	Botanique.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
G. JULIA. T	Analyse supérieure et	CHAZY T	Mécanique rationnelle.
	Algèbre supérieurè.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN. T	Minéralogie.	CROZE T	Physique théorique et physi-
A. DENJOY. T	Géométrie supérieure..		que céleste.
L. LUTAUD. T	Géographie physique et	DUPONT T	Théories chimiques.
	géologie dynamique.	VALIRON. T	Calcul différentiel et inté
G. BRUHAT. T	Physique.		gral.
E. DARMOIS. T	Enseignement de Physique.	BARRABÉ	Géologie structurale et
A. DEBIERNE. . . . T	Physique Générale et Ra-		Géologie appliquée.
	dioactivité.	MILLOT.	Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER. T	Chimie physique.	F. PERRIN.	Théories physiques.
M. JAVILLIER. . . . T	Chimie biologique.	VAVON. T	Analyse et mesures chimiq.
Henri VILLAT. . . . T	Mécanique des fluides et	G. DARMOIS. T	Mathématique générale.
	applications.	CHATTON. T	Biologie maritime.
Ch. JACOB. T	Géologie.	AUBEL.	Chimie biologique.
P. PASCAL. T	Chimie générale.	J. BOURCART.	Géographie physique et
M. FRÉCHET T	Calcul des Probabilités et		Géologie dynamique.
	Physique - mathématique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE	Physique générale et Ra-
E. ESCLANGON . . . T	Astronomie.		dioactivité.
H. BÉGHIN. T	Mécanique physique et expé-	PLANTEFOL. T	Botanique.
	rimentale.	CABANNES. T	Recherches physiques.
FOCH. T	Mécanique expérimentales des	GRASSÉ. T	Zoologie (Évolution des êtres
	fluides.		organisés).
PAUTHENIER	Recherches physiques.	PRÉVOST.	Chimie organique.
DE BROGLIE T	Théories physiques.	BOULIGAND.	Mathématiques.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	CHAUDRON.	Chimie (P. C. B.).
PRENANT T	Anatomie et Histologie	WYART.	Minéralogie.
	comparées.	TEISSIER.	Zoologie.
VILLEY.	Mécanique physique et expé-	MANGENOT.	Biologie végét. (P. C. B.).
	rimentale.	P. AUGER.	Physique.
COMBES T	Physiologie végétale.	MONNIER.	Physiologie générale.
GARNIER. T	Application de l'analyse à	PIVETEAU.	Géologie.
	la Géométrie.	ROCARD.	Physique.
PÉRÈS	Mécanique rationnelle.	H. CARTAN.	Calcul différentiel.
HACKSPILL T	Chimie minérale.	SCHAEFFER. T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	Technique Aéronautique.	Laffite.	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire. A. PACAUD.

Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.

A MES PARENTS

A MON MAITRE
Monsieur L.-J. OLMER
Professeur de Chimie générale
à la Faculté Libre des Sciences de Paris

Hommage de très profonde reconnaissance

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'IODURE DE MAGNÉSIUM

INTRODUCTION

L'iodure de magnésium lui-même et les combinaisons qu'il forme avec quelques composés organiques ont été jusqu'ici peu étudiés. J'ai entrepris leur étude systématique au laboratoire de chimie générale de la Faculté libre des Sciences en 1938. Les événements de 1939 m'ont fait quitter Paris, et j'ai trouvé une situation de préparatrice au laboratoire de chimie de M. le professeur Thomas, à l'Université de Clermont.

Rentrée à Paris en 1940, j'ai voulu continuer les travaux que j'avais commencés; je me suis heurtée au manque de matières premières, surtout pour les corps organiques, ce qui m'a seulement permis de terminer ce que j'avais commencé dans ce sens, la première année, mais non de poursuivre mes recherches. J'ai cherché alors à savoir si l'iodure d'ammonium jouait, vis-à-vis des sels de magnésium, le même rôle que le chlorure au point de vue de la précipitation par l'ammoniaque. J'ai été alors conduite à reprendre et à compléter les travaux antérieurs qui avaient été faits sur ce sujet.

Ce préambule était nécessaire pour expliquer le manque d'homogénéité de ce travail.

Ce travail a été fait presque entièrement au laboratoire de chimie générale de la Faculté libre des Sciences de Paris, sous la direction de M. le professeur Olmer, qui, malgré ses très nombreuses occupations, n'a pas cessé de me donner ses conseils très éclairés et ses encouragements. Qu'il veuille bien agréer ici l'hommage de ma sincère reconnaissance. Je remercie aussi M. le

professeur Thomas qui m'a autorisée à continuer quelques recherches pendant l'année que j'ai passée comme préparatrice à son laboratoire et M^{lle} M.-L. Quinet, assistante à la Faculté libre des Sciences de Paris, pour les conseils qu'elle m'a donnés dans l'analyse des composés.

Je tiens aussi à exprimer ma vive reconnaissance à la Chambre syndicale de la Grande Industrie chimique pour l'aide matérielle qu'elle m'a accordée, ce qui m'a permis de consacrer mon temps à ce travail.

Enfin, je prie M. le Professeur Pascal qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury, ainsi que MM. Hackspill et Wyart qui ont accepté d'être examinateurs, de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES D'ANALYSE ET PRODUITS UTILISÉS

a) MÉTHODES D'ANALYSE.

L'*iode* a toujours été précipité à l'état d'iodure d'argent, après acidification à l'acide azotique, et pesé sur filtre taré ou sur entonnoir à coton de verre.

Le *magnésium* a toujours été précipité à l'état de phosphate d'ammonium et de magnésium et pesé à l'état de pyrophosphate.

L'*ammoniac* a été dosé par déplacement au moyen de la soude à l'ébullition, et absorption par un excès de solution titrée d'acide sulfurique, dont je dosais l'excès.

Le *carbone et l'hydrogène* des composés organiques ont été dosés par la grille à analyse de semi-microanalyse organique de Wahl et Sisley (1). Une toile d'argent était placée à l'extrémité du tube pour absorber les vapeurs d'iode. L'*azote* a été dosé par la méthode de Kjeldahl.

Dans le cas des composés avec l'*éthanol* et le *méthanol*, j'ai employé pour doser ces substances la méthode au bichromate de Nicloux (2). J'employais pour l'éthanol une solution de bichromate de potassium à 4,262 gr. au litre, dont 1 cc correspond à 1 mg. d'éthanol, et pour le méthanol une solution à 6,126 gr. au litre qui correspondait à 1 mg. de méthanol. J'employais la technique indiquée par ce savant. Comme les solutions à analyser contenaient de l'iode dont la couleur masquait les colorations, je commençais par précipiter l'iode à l'état d'iodure d'argent, et je dosais l'alcool après filtration.

b) PRODUITS UTILISÉS.

Iode. — Au début de mes recherches, j'employais l'iode bisublimé du commerce qui est très suffisamment pur. Quand je n'ai plus trouvé d'iode, je l'ai extrait des résidus

qui provenaient de recherches antérieures faites au laboratoire et des résidus provenant de mes premières recherches. Ces résidus étaient, soit des précipités d'iode impurs, soit des solutions organiques d'iode, soit des résidus d'iodures métalliques, combinés ou non à des corps organiques.

Tous ces résidus étaient traités par une solution de soude en excès et à l'ébullition, de façon à n'avoir plus qu'une solution d'iodures et d'iodates alcalins très solubles, que l'on filtrait sur Büchner; le filtrat était évaporé au bain de sable jusqu'à sec. Le résidu sec était traité sous une cloche par l'acide azotique ajouté goutte à goutte et en refroidissant, de façon à éviter le plus possible la formation de vapeurs d'iode; ces vapeurs venaient d'ailleurs se condenser sur les parois de la cloche, où l'on pouvait recueillir les cristaux et les mélanger avec les résidus à traiter. La masse était reprise par le moins possible d'eau qui, puisque les iodures avaient disparu, dissout très peu d'iode, je décantais, reprenais par un peu d'eau et filtrais au Büchner.

L'iode impur obtenu était séché plusieurs semaines au dessiccateur froid en présence de gel de silice fréquemment renouvelé, puis sublimé en présence d'un peu de baryte, pour ôter les dernières traces d'eau. Les cristaux recueillis par sublimation étaient resublimes une deuxième fois.

Magnésium. — J'employais soit du magnésium en copeaux dont je pouvais retirer l'excès à la pince, soit du magnésium en poudre fine obtenue au moment de l'emploi à partir d'un lingot de magnésium pur. Le chlorure de magnésium, le chlorure d'ammonium, l'iodure d'ammonium étaient les produits commerciaux; j'ai vérifié la pureté de ce dernier composé.

Composés organiques. — L'éthanol et le méthanol étaient purifiés par distillation fractionnée à la colonne Robert en présence de sodium en fils ou de magnésium.

L'éther était distillé en présence de sodium et gardé sur fils de sodium.

L'aniline était toujours distillée à l'abri de la lumière avant son emploi.

CHAPITRE II

IODURE DE MAGNÉSIUM HYDRATÉ ET IODURE ANHYDRE

A. — **Iodure hydraté.** — Pour obtenir l'iodure anhydre, j'ai d'abord préparé l'iodure à $8 \text{ H}_2\text{O}$. J'ai essayé les différentes méthodes par voie humide indiquées dans les livres, et j'en ai essayé de nouvelles. Voici les résultats que j'ai obtenus ;

La méthode de GAY-LUSSAC (3) — action de l'iode et de l'eau sur la magnésie —, donne beaucoup d'iodate et ne convient pas.

La méthode de LERCH (4), action du magnésium en poudre sur l'iode, en présence d'un peu d'eau, donne aussi un très mauvais rendement ; il se dégage des vapeurs d'iode très abondantes et l'iodure est mélangé de magnésie et peut-être d'hypoiodite. Les traitements ultérieurs signalés par l'auteur pour obtenir des cristaux blancs diminuent encore le rendement.

J'ai essayé également la méthode de PANFILOW (5) par l'action de la solution d'acide iodhydrique sur la magnésie fraîchement précipitée et évaporation en présence d'acide sulfurique ; mais les cristaux étaient toujours bruns, et le produit n'était pas pur.

J'ai essayé la double décomposition entre des solutions de *perchlorate de magnésium et d'iodure de potassium*. Le perchlorate était obtenu par l'action, sous un fort refroidissement, d'un excès de magnésium sur la solution d'acide perchlorique à 20 %, filtration et concentration dans un dessiccateur à acide sulfurique. J'obtenais ainsi de longs cristaux blancs en aiguilles, très purs, et de formule $(\text{ClO}_4)_2 \text{ Mg}$, $6 \text{ H}_2\text{O}$. Mais la solubilité de l'iodure de magnésium, qui est à peu près la même que celle de IK ou du $(\text{ClO}_4)_2 \text{ Mg}$, m'a gênée dans cette méthode ; après filtration du perchlorate de potassium, il me restait toujours

soit de l'iodure de potassium, soit du perchlorate de magnésium, qui souillait l'iodure de magnésium.

La meilleure méthode, à laquelle je me suis tenue ensuite, consiste à attaquer la solution d'acide iodhydrique à 65 %, en refroidissant, car il se dégage beaucoup de chaleur, par un excès de magnésium en copeaux, ajouté peu à peu. La solution d'acide iodhydrique n'a pas besoin d'être fraîche; la solution brune se décolore peu à peu; on ôte l'excès de magnésium; il se dépose après quelques heures des cristaux incolores, que l'on filtre et essore rapidement à l'abri de la lumière, pour ralentir la décomposition, générale pour presque tous les iodures, à la lumière, décomposition particulièrement forte pour ce produit.

<i>Analyse.</i> — Trouvé :		I %	59,7	Mg %	5,65
Théorique pour.....	$I_2Mg, 8 H_2O$		60,1		5,70

L'iodure de magnésium à $8 H_2O$ cristallise en cristaux prismatiques et incolores, fondant vers 43° , en se décomposant en $I_2Mg, 6 H_2O$; il se décompose lentement à l'air et à la lumière en brunissant; sous l'action de la chaleur, il perd de l'eau et de l'acide iodhydrique, en donnant de la magnésie. A 20° , sa solubilité est d'environ 80 %. C'est un corps très déliquescent.

B. — Essai de préparation de l'iodure anhydre. — Malgré les affirmations de quelques auteurs, qui déclarent l'avoir obtenu et qui l'ont même décrit, je pensais bien avoir les mêmes difficultés pour l'obtenir que celles que M^{lle} M.-L. QUINET a eues pour la préparation du chlorure de magnésium anhydre (7). J'ai essayé pourtant un certain nombre de méthodes données par différents auteurs.

a) *Action de l'iode sur le magnésium.* — BUNSEN (8) indique que le magnésium brûle facilement dans la vapeur d'iode en donnant l'iodure anhydre; au contraire, PHIPSON (9) a pu distiller de l'iode sur du magnésium sans avoir de combinaison appréciable. BODROUX (10) dit qu'il faut y ajouter quelques gouttes d'eau. J'ai essayé cette dernière méthode, et j'ai toujours obtenu une substance non homogène : aux points touchés par l'eau, il y avait de l'iodure hydraté, tandis que le reste du mélange restait à peu près inaltéré

b) *Action de l'iode dissous dans le benzène, sur le magnésium.* — J'ai essayé cette action à différentes tempé-

ratures, et pendant des temps variant de plusieurs heures à 5 jours. J'ai essayé de catalyser la réaction soit avec du phosphore blanc, soit avec de l'éther. Je n'ai jamais obtenu aucune attaque ce qui est analogue aux résultats obtenus par M^{llo} QUINET pour le chlorure.

c) *Action de l'iode sur le magnésium à 500° dans le vide.*

— J'ai repris le mode opératoire donné par GUICHARD (11) pour la préparation de l'iodure d'aluminium anhydre.

Un tube de pyrex de 15 mm. de diamètre est recourbé

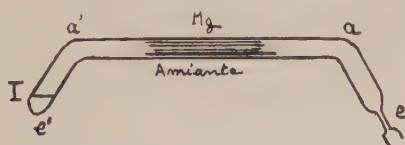


Fig 1

2 fois sous un angle de 30° en *a* et *a'* (fig. 1) et possède un étranglement *e* servant à faire le vide. Je mettais en *e'* 25 gr. d'iode, puis, sur une plaque d'amiante au milieu du tube (car le magnésium attaque le verre à chaud), je mettais 10 gr. de magnésium en copeaux, c'est-à-dire un grand excès par rapport à l'iode, je faisais le vide avec une trompe à mercure jusqu'à une pression de 2 mm. de mercure et je fermais l'étranglement à la lampe. Le tube était placé sur la gouttière d'une grille à gaz et le milieu du tube était chauffé vers 500°. A ce moment, on chauffait l'iode à 180°, en maintenant froide l'autre extrémité du tube, où devait venir se condenser l'iodure formé. Contrairement au cas de l'iodure d'aluminium, qui se forme très rapidement, l'ioduration du magnésium ne se fait pas, à cette température. J'ai recommencé plusieurs fois en essayant différentes températures, le magnésium restait toujours brillant; et dans tous mes essais, l'opération s'est terminée, après environ 1/4 d'heure, par des boursouflements dans le tube et sa rupture. La combinaison ne se produisant pas, la pression de la vapeur d'iode faisait éclater le tube.

d) *Essai de déshydratation de l'iodure à 8 H₂O sous l'action de la chaleur.* — J'ai étudié la perte d'eau de

l'octohydrate sous l'action de la chaleur et dans le vide sec. J'ai employé le tube de RABATÉ (6) modifié par M^{lle} QUINET (7) (fig. 2). Dans la nacelle A, je mettais de 1 à 1,8 gr. d'iodure hydraté, je faisais le vide à la trompe à

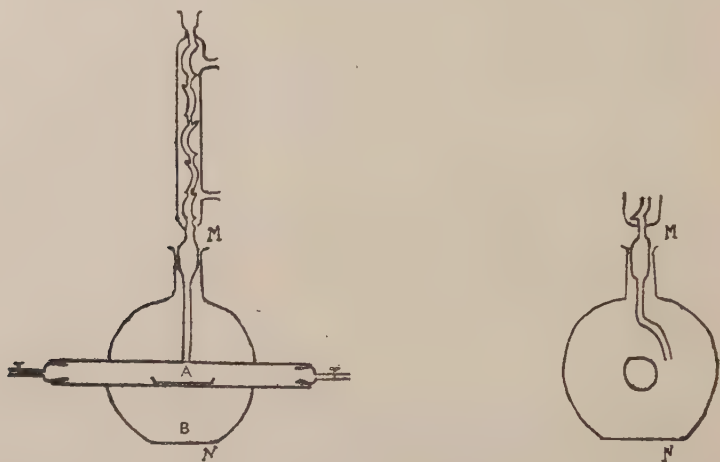


Fig. 2

coupe verticale suivant M.N.

eau et je chauffais par ébullition du liquide placé en B. J'ai employé comme liquide bouillant l'éthanol ($t = 70^\circ$), l'alcool benzylique ($t = 205^\circ$), le mercure ($t = 360^\circ$).

A 70° , il y a départ de 2 molécules d'eau et formation de l'hexahydrate, mais en même temps légère décomposition de l'iodure avec formation de magnésie. Aux températures plus élevées, l'eau de l'hexahydrate ne part pas, mais réagit en formant de la magnésie; en prolongeant quelques heures l'opération à 360° , on n'obtient que de la magnésie.

Ces faits s'expliquent si l'on admet que la formule de l'octohydrate est $I_2 [Mg, (H_2O)_6], 2 H_2O$.

J'ai essayé de faire cette décomposition dans un courant rapide d'azote; aux basses températures, l'eau reste en majeure partie dans la combinaison à 6 H_2O ; à plus haute température, on obtient un mélange de magnésie et de nitrure de magnésium.

DEVOTO et JENY (12), puis LINHARD et STEPHAN (13)

ont obtenu, paraît-il, l'iodure de magnésium anhydre en chauffant l'octohydrate dans un courant d'acide iodhydrique sec. Je n'ai pas essayé la méthode, mais je doute d'après les résultats obtenus par M^{lle} Quinet que l'iodure anhydre ainsi obtenu, soit exempt de magnésie.

e) *Essai de préparation à partir du sel double, $I_2Mg, INH_4, 6H_2O$.* — J'ai préparé ce sel double par la méthode indiquée par DE SCHULTEN (14) : j'ai dissous 25 gr. d'octohydrate d'iodure de magnésium et 3 gr. d'iodure d'ammonium, soit environ 3 molécules d'iodure de magnésium pour 1 molécule d'iodure d'ammonium — La solution mise au dessiccateur laisse déposer des prismes aplatis, très hygroscopiques, dont l'analyse m'a donné :

I %	71,2	théorie pour $I_2Mg, INH_4, 6H_2O$	71,7
Mg %	4,65	»	4,57
NH_4 %	3,36	»	3,34

A partir de ce sel double, j'ai essayé la préparation de de I_2Mg anhydre par la méthode de LERCH (4), mais en la modifiant pour voir comment la décomposition s'effectuait d'une part avec le temps, d'autre part avec la température, et enfin avec un excès de INH_4 .

1°) *Essai de décomposition à la température ordinaire dans un dessiccateur à acide sulfurique.* — Il n'y a pas de décomposition, ni de déshydratation. Après 8 jours, la perte de poids était insignifiante, le corps restait blanc et cristallisé ; il n'était pas basique à la phtaléine, et était complètement soluble dans l'eau. L'analyse m'a donné :

Trouvé.....	I = 71,4 %	Mg = 4,59 %
Théorie pour	I = 71,7 %	Mg = 4,57 %
$I_2Mg, INH_4, 6H_2O$ }		

2°) *Essai de décomposition dans le vide à 35°.* — Même résultat, aucune décomposition.

3°) *Essai de décomposition dans le vide à 100°.* — Même résultat ; aucune perte de poids et aucune formation de magnésie.

4°) *Décomposition à 120° sous la pression atmosphérique.* — Il y a décomposition très lente, qui ne commence qu'après 16 h. ; la perte de poids atteint 50 % après 60 heures. Mais la courbe des pertes de poids % ne montre à aucun moment un embryon de palier qui correspondrait à la déshydratation ; les produits de décomposition contiennent de l'iode, et le produit restant une forte proportion de magnésie.

5°) *Décomposition à 120° dans un courant de CO₂.* — J'ai pensé que cette formation de la magnésie pouvait provenir d'une oxydation par l'air. J'ai alors recommencé dans un courant de CO₂. La décomposition commence bien plus rapidement, après 5 heures seulement, et la perte de poids de 50 % est atteinte après 24 heures, avec formation très notable de magnésie. Sur la courbe des pertes de poids %, on voit un palier qui dure environ 8 heures, mais auquel je n'ai pu attribuer de signification précise; il est probable qu'il est dû à une compensation entre les pertes d'iode et d'ammoniac et l'oxydation de la magnésie.

6°) *Décomposition à 360° du sel double pur.* — J'ai opéré dans l'appareil de RABATÉ modifié, chauffé par la vapeur de mercure, sans faire le vide. La substance se boursouffle sans fondre et il y a départ d'iode. L'analyse du corps obtenu après $\frac{1}{4}$ d'heure montre qu'il y a déjà beaucoup de magnésie formée, et qu'il reste de l'ammoniac, et après $\frac{3}{4}$ d'heure, qu'il ne reste plus du tout d'ammoniac et que plus de la moitié de l'iodure de magnésium est transformé en mélange de magnésie anhydre et hydratée. Le « sel double » est donc en réalité un complexe très stable, qui ne peut perdre ni son eau ni son INH_4 sans subir de réaction interne.

7°) *Décomposition à 360° dans le vide.* — On pourrait interpréter les résultats précédents en admettant que la transformation de l'iodure en magnésie est due à l'air. J'ai alors recommencé le chauffage dans la vapeur de mercure, mais dans le vide. Les résultats sont les mêmes : après $\frac{1}{4}$ d'heure, il y a formation de beaucoup de magnésie; après 1 h. $\frac{1}{2}$, plus de la moitié de l'iodure était transformé en magnésie et il ne restait plus d'ammoniac. La décomposition est donc interne et produite par l'eau qui réagit sur l'iodure de magnésium.

8°) *Décomposition brusque du sel double vers 500°, avec un excès d'iodure d'ammonium.* — J'ai cherché à me placer dans des conditions analogues à celles qui avaient réussi à M^{lle} QUINET (7) pour le mélange de la carnallite ammoniacale avec un excès de chlorure d'ammonium et qui lui avaient permis d'obtenir le chlorure anhydre souillé seulement de 3 à 4 % de magnésie. J'ai chauffé un creuset de quartz au rouge sombre, et j'y ai projeté un mélange du sel double et de 3 molécules d'iodure d'ammonium par molécule de sel double.

Dans une première expérience, j'ai laissé le mélange dans le creuset pendant 3 minutes; la masse obtenue était de la magnésie presque pure. L'iodure de magnésium est donc beaucoup plus attaqué par l'eau de constitution que le chlorure.

Dans une deuxième expérience, je n'ai laissé le mélange qu'une minute et j'ai refroidi brusquement le creuset. La masse blanche et fondue qui restait a donné à l'analyse le mélange :



La formation de magnésie précède donc le départ total de l'iodure d'ammonium.

Conclusion. — Il m'a été impossible de préparer de l'iodure de magnésium anhydre par décomposition du sel complexe $\text{I}_2\text{Mg}, \text{INH}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$. Il est probable que la formule de ce sel double contient le complexe hexhydrine $\text{I}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6], \text{INH}_4$; on ne peut le dessécher, et quand on le chauffe, en même temps que INH_4 se volatilise, il se produit la réaction :



f) *Essai de préparation de l'iodure anhydre à partir du diéthérate d'iodure de magnésium.* — Le diéthérate s'obtient facilement en ajoutant des copeaux de magnésium à une solution d'iode dans l'éther anhydre, comme nous le verrons dans le chapitre suivant (page 18), il a pour formule $\text{I}_2\text{Mg}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Si le composé était formé, comme l'indique la formule, par juxtaposition des molécules, si c'était un composé moléculaire, comme certains hydrates de sels, on pourrait obtenir l'iodure anhydre par léger chauffage dans le vide; c'est bien ce qu'indiquent certains traités de chimie, sans donner ni détails, ni références.

J'ai étudié cette décomposition à des températures différentes et dans des conditions différentes :

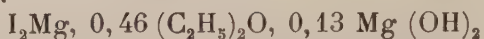
1°) *A 35°, dans le vide.* — Le diéthérate maintenu à 35° dans le vide ne perd pas d'éther et ne fond pas.

2°) *A 65°, dans le vide.* — Le même corps, chauffé dans le vide au B.M. à 65° pendant 1 heure se liquéfie vers 50° en donnant un liquide brun, qui paraît bouillir à 62°. Mais il y a décomposition lente de l'iodure, avec formation de magnésie, car la solution du corps obtenu rougit la phtaléine. L'analyse du produit montre qu'il reste par molé-

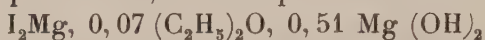
cule d'iodure anhydre, 1,53 molécule d'éther, et qu'il s'est formé 0,06 molécule de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Si l'on recommence en maintenant la substance pendant 2 heures à la même température, la proportion de magnésie augmente, sans que le départ d'éther soit nettement augmenté.

3°) *A 90°, dans le vide.* — La substance se liquéfie encore vers 50°, bout vers 62°, puis elle se solidifie lentement en devenant d'abord jaune, puis de plus en plus blanche. Après 1 heure de chauffe, les $\frac{3}{4}$ de l'éther ont disparu, mais la proportion de magnésie a augmenté; l'analyse, après 1 heure, dans les conditions où j'ai opéré, donne le mélange :



4°) *A 205°, dans le vide.* — J'ai opéré pendant $\frac{1}{4}$ d'heure dans la vapeur d'alcool benzylique. Les mêmes phénomènes se produisent; la substance obtenue est très blanche, mais elle est très basique à la phtaléine, elle contient encore un peu d'éther, et correspond à :



5°) *A 360°, dans le vide.* — J'ai obtenu les mêmes phénomènes de fusion, d'ébullition, de solidification en brun, en brun jaunâtre, puis en blanc que dans le cas précédent, mais plus rapidement; puis l'appareil s'est rempli de vapeurs violettes abondantes, montrant la décomposition de l'iodure anhydre. J'ai arrêté le chauffage; après refroidissement brusque, la substance qui était grisâtre, contenait encore de l'iodure, un peu de magnésie, et du magnésium en poudre grise très fine, provenant de la décomposition de I_2Mg .

On voit donc qu'à 205°, il reste encore de l'éther; il faut atteindre une température plus élevée; à 360°, il y a décomposition totale. J'ai alors opéré à 230°, puis 220°.

6°) *A 230°, dans le vide.* — J'ai opéré dans l'appareil de RABATÉ, dans la vapeur du di-éthylène-glycol bouillant. J'ai eu les mêmes phénomènes; le corps solide blanc est obtenu après $\frac{1}{4}$ d'heure, il ne contient plus d'éther, mais il contient 0,22 molécule de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par molécule d'iodure anhydre, soit 4,5 %.

7°) *A 220°, dans le vide préalable.* — Il m'a semblé que l'on avait intérêt à diminuer le temps de contact entre l'éther et l'iodure; en effet, puisqu'on fait le vide, la magné-

sie ne peut provenir que de l'oxygène du complexe interne, et non de l'air ambiant. Or dans l'appareil de RABATÉ, quand on a introduit la substance dans l'appareil chaud, il faut un certain temps pour faire le vide, et une partie de l'éther réagit avant de s'échapper. J'ai placé alors le diéthérate dans un petit ballon, où je faisais le vide à 2 cm. de mercure; puis je le plongeais dans le bain d'huile préalablement chauffé à 220°. En le laissant $\frac{1}{4}$ d'heure, il y avait encore 4, 5 % de magnésie; en le laissant 2 minutes, tout l'éther n'était pas chassé.

8°) A 230°, dans le vide préalable. — J'ai recommencé de la même façon à 230° jusqu'à l'obtention du produit blanc, ce qui exige environ 8 minutes. Le produit obtenu ne contient plus d'éther, il a encore 3 % de magnésie.

Il semble donc que l'on pourrait obtenir l'iodure anhydre presque pur, en faisant un vide très poussé dans le récipient et en le portant brusquement pendant le temps le plus court possible, à une température un peu supérieure à 230°, par exemple à 240-250°. Il faudrait que le diéthérate soit étalé sur une large surface. Je n'ai pas tenté l'expérience.

Conclusion. — On voit qu'il est au moins aussi difficile d'obtenir l'iodure de magnésium anhydre bien pur que le chlorure de magnésium anhydre, plus difficile même, car l'iodure anhydre se décompose à une température beaucoup plus basse que le chlorure.

Propriétés de l'Iodure de Magnésium anhydre. — Le corps blanc obtenu se dissout dans l'eau immédiatement, avec le sifflement caractéristique des corps très avides d'eau et un grand dégagement de chaleur. Il se dissout dans un grand nombre de liquides organiques, soit contenant de l'oxygène comme les alcools, la glycérine, l'acétone, l'acide acétique anhydre, soit contenant de l'azote, comme l'aniline, l'urée, la pyridine; il est insoluble dans les corps organiques purement hydrogénés comme le benzène, le toluène, les carbures d'hydrogène tirés de l'essence d'automobile.

Ces faits montrent que la dissolution correspond à la formation d'un complexe où le corps organique est relié au magnésium soit par l'oxygène, soit par l'azote. Nous verrons dans les chapitres suivants quelques-uns de ces composés.

CHAPITRE III

COMPOSÉ D'ADDITION ENTRE L'IODURE DE MAGNÉSIUM ET QUELQUES CORPS ORGANIKES OXYGÉNÉS

I. — Composés avec l'éther. — C'est ZELINSKY (15) qui a montré pour la première fois qu'il se formait un composé par l'action de l'iode, du magnésium et de l'éther; la réaction était très violente, et la quantité d'éther qu'il employait était insuffisante. Il a essayé, dans le même travail, l'action de l'acide iodhydrique gazeux sur le magnésium en suspension dans l'éther. Le composé a été refait par BLAISE (16). Peu après, AHRENS et STAPLER (17), en opérant de la même façon, ont obtenu un produit huileux, auquel ils ont attribué la formule $(C_2H_5)_2 I. Mg I$, et qui se décomposait lentement en donnant l'iodure anhydre $I_2 Mg$. BLAISE (18), revenant sur la question, a montré que les cristaux blancs de ces auteurs avaient pour formule $I_2 Mg, 2 (C_2H_5)_2 O$. MENSCHUTKINE (19) a fait une étude méthodique de la réaction; il a affirmé que sur les deux couches, l'une brune plus dense, et l'autre incolore qui surnage, la couche supérieure était de l'éther pur; la couche inférieure laisserait déposer, suivant des conditions mal précisées, soit du monoéthérate, soit du diéthérate.

J'ai repris la question: j'ai dissous un poids de 5 gr. d'iode pur dans 50 cc. d'éther et j'ai ajouté 0,6 gr. de magnésium pur en copeaux, ce qui représente un léger excès de Mg sur l'iode. La réaction est d'abord très lente; puis elle s'accélère; je refroidissais alors la masse en dessous de 20° pour empêcher l'éther de bouillir. Quand la réaction était terminée, j'ôtai à la pince les copeaux de magnésium inattaqués, j'obtenais 2 couches, l'inférieure huileuse et brune, la supérieure jaune clair, presque

incolore ; je laissais en repos le flacon bien bouché, à l'abri de la lumière. La partie inférieure donnait alors lentement un corps solide blanc, formé de cristaux allongés.

Ces cristaux allongés sont du diéthérate :

Trouvé....	I % = 58,9 et 60,2	Mg % 5,81 et 5,71	C % 22,57
Calculé pour	I % 59,62	Mg % 5,72	C % 22,51
I ₂ Mg, 2 (C ₂ H ₅) ₂ O. }			

Ce corps est très hygroscopique ; il donne lentement l'octohydrate et jaunit lentement à la lumière.

Cette réaction étant facile à régler, j'ai préparé de grandes quantités de diéthérate qui m'ont servi concurremment avec l'iodure anhydre obtenu par la décomposition de I₂Mg, INH₄, 6 H₂O, à préparer plusieurs composés organiques.

II. — Composés avec le méthanol. — MENSCHUTKINE (20) a signalé les différents composés de I₂Mg avec 6 molécules de différents alcools, mais il n'a étudié que leur solubilité dans les alcools, sans se préoccuper de les isoler. J'ai préparé et isolé l'iodure de magnésium hexa-méthanol de 3 façons différentes.

a) *Par action du méthanol sur le diéthérate d'iodure de magnésium.* — Le diéthérate se dissout très rapidement dans le méthanol bien sec, en donnant un grand dégagement de chaleur ; la température s'élève au-dessus de 50°, et l'on sent l'odeur de l'éther qui se dégage. On obtient par refroidissement une solution jaune d'or qui, mise au dessiccateur à la pression ordinaire, laisse déposer de beaux cristaux :

Trouvé.....	Mg % 5,10 et 5,17	I % 53,94 et 54,11
Calculé pour	Mg % 5,17	I % 53,96
I ₂ Mg, 6 CH ₃ OH }		

b) *Par action directe de l'iode et du magnésium dans le méthanol.* — A froid la réaction n'est pas très vive ; elle est rapide à 60°, la solution se décolore en laissant déposer un fin précipité jaune-gris, la solution filtrée de ce précipité est jaune d'or ; elle donne rapidement au dessiccateur des cristaux ayant les mêmes formes que ceux obtenus par l'autre méthode et correspondant à la même formule I₂Mg, 6 CH₃OH.

Trouvé.....	Mg %	5,19 et 5,21	I %	53,53 et 53,43
Calculé pour	{	Mg %	5,17	I % 53,96
$I_2Mg, 6 CH_3OH$				

J'ai voulu savoir ce qu'était le précipité jaune gris que l'on n'obtient pas dans la méthode au diéthérate. Ce précipité est impossible à sécher convenablement; il se décompose rapidement à la chaleur et lentement au dessiccateur ou sur une plaque poreuse.

Il était probable que ce précipité provenait de l'action du magnésium sur le méthanol, action vraisemblablement catalysée par l'iodure de magnésium, comme elle est catalysée par le chlorure (7), et que c'était soit du méthanolate de magnésium $(CH_3O)_2Mg$, soit plutôt une combinaison de ce corps avec l'iodure de magnésium. Pour trouver la formule de ce composé, j'ai fait varier les proportions d'iode, d'alcool et de magnésium. Je récoltais le précipité humide, j'en dissolvais immédiatement la moitié environ dans un poids connu d'eau légèrement azotique; ce qui me donnait son poids; je laissais quelques minutes l'autre partie sur une porcelaine poreuse, et je la dissolvais dans un autre poids connu d'eau azotique; puis j'analysais les 2 solutions, simplement pour l'iode et le magnésium. J'en tirais par différence le poids approximatif du méthanol. Du poids d'iode, je tirais le poids de I_2Mg , la différence avec le magnésium total me donnait le poids de $(CH_3O)_2Mg$, et le reste était du méthanol.

J'ai obtenu dans 3 expériences les proportions suivantes :

		I_2Mg	$(CH_3O)_2Mg$	CH_3OH
1 ^{re} Exp. {	Produit non séché A	5,6	26,0	68,2
	» séché A'	13,6	26,0	60,4
2 ^e Exp. {	» non séché B	3,2	10,0	86,8
	» séché B'	8,5	14	77,3
3 ^e Exp. {	» non séché C	4,1	19,5	76,4
	» séché C'	9,2	25,1	65,7

Ces résultats portés en coordonnées triangulaires (I_2Mg , $(CH_3O)_2Mg$, CH_3OH) donnent la figure 3. Les droites AA', BB', CC', ne se coupent pas exactement au même point, parce qu'elles sont trop peu inclinées l'une sur l'autre, mais le triangle MNP est petit, son centre de gravité correspond aux coordonnées.

$$I_2Mg = 27 \% \quad (CH_3O)_2Mg = 26 \% \quad CH_3OH = 47 \%$$

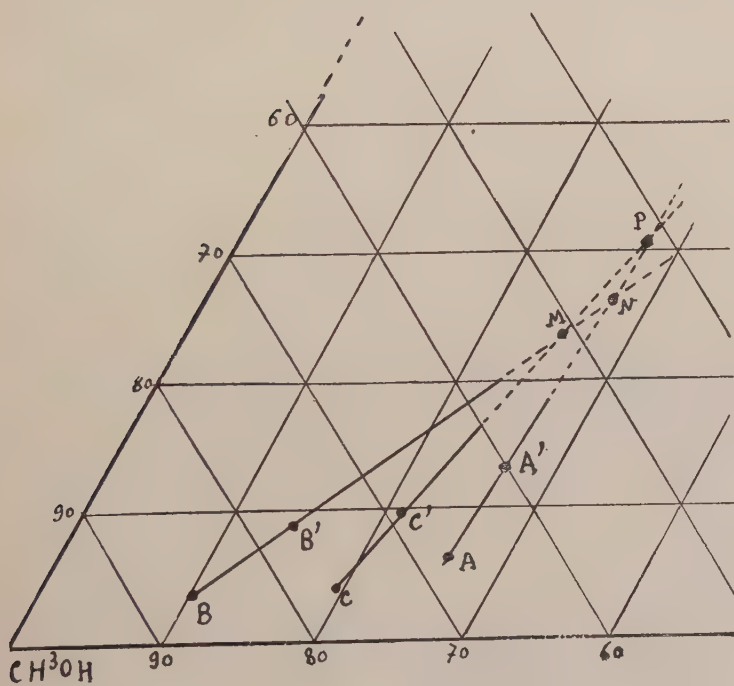
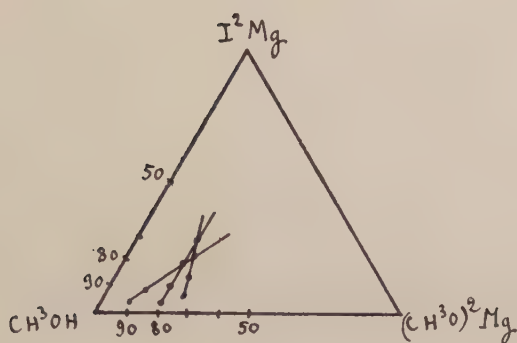
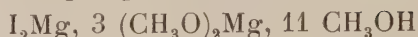


Fig. 3.

qui répondent à peu près à la formule



identique à celle trouvée par M^{lle} Quinet pour le composé analogue avec le chlorure

(Calculé $\text{I}_2\text{Mg} = 23\%$ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg} = 25\%$ $\text{CH}_3\text{OH} = 52\%$)

Le point M correspondrait exactement à la formule précédente. Je pense donc que comme pour le chlorure de magnésium, il se forme un précipité d'iodure de magnésium — méthanolate de magnésium qui absorbe un excès de méthanolate de magnésium dissous et de méthanol.

c) *Par dissolution dans le méthanol de l'iodure anhydre mélangé de magnésie*, obtenu par décomposition du sel double $\text{I}_2\text{Mg}, \text{INH}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$ séché et calciné avec un excès d'iodure d'ammonium. C'est la méthode qui a permis à M. OLMER et à M^{lle} QUINET de préparer le composé correspondant pour le chlorure (21). Le mélange est dissous dans le méthanol, puis filtré pour le séparer de la magnésie en excès. La filtration est difficile, car la magnésie n'a pas été calcinée à assez haute température; on y arrive en opérant avec un papier filtre très serré, et en opérant au Büchner. La solution donne les mêmes cristaux que les méthodes précédentes, mais sans méthanolate.

Propriétés de l'iodure de magnésium hexaméthanol. —

Les cristaux sont très nets, ils sont de forme hexagonale comme ceux du composé correspondant du chlorure; ils se décomposent vers 230° , sans que le corps ait fondu.

C'est un corps très hygroscopique; laissé à l'air humide, il se décompose totalement en laissant le composé à $8 \text{H}_2\text{O}$; je n'ai pu observer de composés intermédiaires où un certain nombre de molécules d'alcool auraient été remplacées par des molécules d'eau.

L'éther anhydre et le benzène anhydre ne le dissolvent pas et ne le décomposent pas, ce qui donne un moyen de purification de ces cristaux par lavage avec l'un ou l'autre de ces liquides.

Les alcools de poids moléculaire plus élevé que le méthanol dissolvent ce composé avec mise en liberté d'alcool méthylique. Nous verrons plus loin que j'ai employé

cette méthode pour essayer de préparer des combinaisons avec ces alcools, mais que je ne suis pas arrivée à les faire cristalliser à cause de leur sursaturation très grande.

Décomposition de ce corps. — 1° *A la température ordinaire dans un dessiccateur à acide sulfurique ou à silicagel.* Le corps perd du méthanol; la courbe des pertes de poids en fonction du temps, et quelques analyses faites après 2 jours, 8 jours et 33 jours montrent que la magnésie apparaît avant qu'une molécule d'alcool soit partie (8 jours) et qu'avant que 2 molécules soient parties (33 jours) la quantité de magnésie dépasse 10 %

2° *Décomposition à 100° dans l'air sec.* — La décomposition est beaucoup plus rapide, mais après 1 heure, le produit obtenu était le mélange.

I_2Mg , 0,11 $Mg(OH)_2$, 4,5 CH_3OH .

La formation de magnésie précède donc le départ d'alcool; ce qui montre que la décomposition est produite par l'oxygène de l'alcool, avec formation probable d'iode de méthyle ou de carbure d'hydrogène gazeux.

3° *Décomposition à 230° dans le vide.* — L'iode hexaméthanol se décompose sans fondre. Après un quart d'heure, le produit obtenu correspond au mélange I_2Mg , 1,5 $Mg(OH)_2$. L'alcool est donc entièrement parti, mais il y a eu décomposition profonde et formation de beaucoup de magnésie.

A aucun moment, dans ces expériences, je n'ai donc pu obtenir de composé correspondant à la formule I_2Mg , 3 CH_3OH signalé par quelques auteurs sans explications.

III. — Composés de l'iodure de magnésium avec l'éthanol et le propanol. — J'ai cherché à préparer ce composé soit par l'action du diéthérate sur l'éthanol bien anhydre, soit par l'action du magnésium sur une dissolution d'iode dans l'éthanol, soit par l'action de l'iodure hexaméthanol sur l'éthanol.

On obtient dans les 3 cas une solution qui devient sirupeuse au dessiccateur et que je n'ai pu arriver à faire cristalliser à la température ordinaire, soit par séjour au dessiccateur, soit par ensemencement au moyen de chlorure de magnésium hexaéthanol, soit par précipitation de la

solution alcoolique par l'éther ou par le benzène. Il y a donc soit phénomène de surfusion très poussé, soit un composé dont le point de fusion est en dessous de la température du laboratoire.

J'ai alors mis la solution dans un petit dessicateur à silicagel maintenu par un mélange de glace et de sel à -15° . Le liquide devient très visqueux et présente quelques petits cristaux, mais ces cristaux fondent quand ils reviennent à la température ordinaire. En traitant ce liquide visqueux à -15° par l'éther ou du benzène portés à -15° , il ne se produit pas de changement. Ces cristaux paraissent d'ailleurs se décomposer quand ils ne sont plus en présence d'un excès d'éthanol. Quelques analyses, d'ailleurs non concordantes, m'ont montré que le corps contenait moins de 6 éthanols par molécule d'iodure. De plus, le produit était toujours basique à la phtaléine et contenait de la magnésie. J'ai obtenu des phénomènes analogues avec le propanol; les cristaux obtenus dans le liquide très visqueux à -15° fondent à la température ordinaire.

IV. — Conclusion générale. — On voit que les complexes que forme l'iodure de magnésium avec l'eau et avec les corps oxygénés tels que les alcools et l'éther ne peuvent conduire à l'iodure de magnésium. Le magnésium a une telle affinité pour l'oxygène que l'on obtient toujours par évaporation de la substance, de la magnésie, même avec l'éther très volatil (page 16). Il en est de même avec les composés avec l'acétone, et l'acide acétique, que je n'ai étudiés que qualitativement et qui donnent aussi par chauffage à l'air ou dans le vide, des quantités plus ou moins grandes de magnésie.

Il m'a semblé intéressant alors d'étudier de la même façon les complexes avec les corps ne contenant pas d'oxygène.

CHAPITRE IV

COMBINAISONS DE L'IODURE DE MAGNÉSIUM AVEC DES CORPS AZOTÉS

Puisque les complexes avec les corps oxygénés ne peuvent fournir l'iodure de magnésium à l'état pur, j'ai essayé les corps non oxygénés.

Avec le benzène et quelques carbures d'hydrogène liquides je n'ai pu obtenir aucune combinaison, et je n'en ai pas trouvé de signalées. Mais j'ai obtenu des combinaisons intéressantes avec l'aniline.

Composés avec l'aniline. — Par réaction de l'aniline sur le diéthérate d'iodure de magnésium, MENSCHUTKINE (23) a obtenu des combinaisons qu'il n'a pas isolées, ni analysées, mais dont il a déterminé les courbes de solubilité, ce qui l'a conduit, par analogie avec les bromures, aux deux formules : $I_2Mg, 6 C_6H_5NH_2$ et $I_2Mg, 4 C_6H_5NH_2$, il a noté que ces corps fondent en se décomposant. J'ai cherché à préparer et à isoler ces composés.

a) *Préparation à partir du diéthérate.* — Le diéthérate d'iodure de magnésium est attaqué lentement par l'aniline à froid, avec un faible dégagement de chaleur. Après avoir laissé reposer le mélange quelques heures, on obtient deux couches, l'une inférieure, solide, blanche; l'autre supérieure, liquide et très visqueuse. J'ai séparé ces deux couches par filtration à la trompe sur creuset de verre fritté.

La couche supérieure est une dissolution du composé. $I_2Mg, 6 C_6H_5NH_2$ dans un excès d'aniline. En y ajoutant un peu d'éther, on obtient un précipité blanc, en cristaux hexagonaux très fins, que l'on peut essorer rapidement; l'analyse a été faite, d'une part par un kjeldahl pour

l'azote, d'autre part pour l'iode et le magnésium par dissolution dans l'acide sulfurique étendu; elle m'a donné :

Trouvé.....	I %	30,06	Mg %	2,82	N %	10,10
Calculé pour	}	30,3	2,90			10,04
$I_2Mg, 6 C_6H_5NH_2.$						

Ces cristaux se dissolvent sans décomposition dans un grand excès d'éther ou de benzène et sont très solubles sans décomposition dans l'éthanol et le méthanol. Ils sont décomposés par l'eau avec mise en liberté d'aniline.

La couche inférieure m'a semblé être une combinaison à 8 molécules d'aniline, avec un excès d'aniline que je ne suis pas arrivée à ôter complètement, car ce composé est instable et se transforme en le composé à 6 molécules.

b) *Préparation à partir de l'iode, du magnésium et de l'aniline.* — J'ai dissous de l'iode dans un excès d'aniline fraîchement distillée, et ajouté au liquide violet obtenu, un excès de magnésium en copeaux. À froid, l'attaque ne se produit pas; à l'ébullition, l'attaque est vive et l'on obtient des cristaux violet-foncé, allongés, de forme quadratique, que l'on peut séparer du liquide par filtration à la trompe, sur creuset fritté. J'ai essayé de les purifier de l'iode et de l'aniline en excès par l'éther ou le benzène, mais ces corps les décomposent lentement.

Pour analyser ce composé, je l'attaquais par l'eau chaude; j'obtenais deux couches, la supérieure, noire, était de l'aniline, qui par filtration restait adhérente au papier, l'inférieure contenait l'iode et le magnésium que je dosais à la manière habituelle. Puis sur une prise d'essai du produit très bien essoré, j'analysais l'azote par un kjeldahl :

Trouvé.....	I %	38,84	Mg %	3,69	N %	8,49
Calculé pour	}	39,04	3,74			8,61
$I_2Mg, 4 C_6H_5NH_2.$						

Je me suis assurée que la couleur foncée de ce corps n'est pas due à une absorption d'iode; si on le traite par le sulfure de carbone, il reste inaltéré et le liquide ne prend aucune coloration rose.

Contrairement au composé à 6 molécules d'aniline, ces cristaux sont attaqués très lentement par l'éther, le benzène et l'alcool absolu. Ils restent longtemps inaltérés dans l'eau froide et sont décomposés par l'eau chaude.

Décomposition par la chaleur du composé à 6 anilines. — Comme j'ai obtenu le composé à 4 anilines en chauffant à la température d'ébullition de l'aniline le mélange de ce corps avec de l'iode et du magnésium, j'ai pensé pouvoir obtenir le même composé en chauffant le produit à 6 anilines.

J'ai fait l'opération dans le vide, le petit ballon était chauffé dans un bain d'huile à des températures bien déterminées. J'ai opéré à 100°, à 150°, à 205°, puis dans la vapeur de mercure à 360°, et j'ai cherché la perte de poids après une demi heure, une heure, deux heures, trois heures et quatre heures. Dans tous les cas, il y a départ d'aniline et d'iode, mais je n'ai pas pu mettre en évidence de palier qui correspondait au composé à 4 anilines. Il est probable qu'il se forme, mais qu'il est assez instable à ces températures pour se décomposer en même temps.

J'ai cherché alors quel était le terme ultime de la décomposition, et j'ai choisi pour cela la température de 360°, où la décomposition est plus rapide, et j'ai opéré dans le vide.

On constate facilement d'abord un abondant départ d'aniline, puis d'un mélange d'iode et d'aniline, et l'on note à ce moment une cristallisation sur les parties froides de l'appareil de petits cristaux brillants en lamelles d'un beau blanc ivoire. Ces cristaux sont des cristaux d'iodure de phénylammonium $\text{IC}_6\text{H}_5\text{NH}_3$:

	I %	N %	Mg %
Trouvé	57,17	6,54	0
Calculé.....	57,46	6,33	

Après une heure de chauffe, il restait encore de l'iode dans le produit non volatilisé. Après trois heures de chauffe, il n'y avait plus d'iode. Le résidu était une poudre grise très légère, non homogène. Traitée par l'eau, une partie disparaît en donnant de l'ammoniaque c'est du nitrure de magnésium N_2Mg_3 le reste qui surnage est formé de magnésium métallique.

Conclusion. — Avec ce complexe azoté, on n'obtient donc pas non plus d'iodure de magnésium, mais du magnésium et du nitrure.

Il était intéressant de voir ce qui se passe pour un complexe contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote. Je me suis adressée à l'urée.

Composé de l'iodure de magnésium et de l'urée. — Le composé $I_2Mg, 6 CO (NH_2)_2$ a été signalé par Menschutkine (24), qui lui a donné cette formule par analogie avec le composé formé par le bromure.

Je l'ai obtenu par simple mélange de l'urée solide et de l'iodure octohydraté solide; le mélange fond dans l'eau de cristallisation avec absorption très nette de chaleur. Les proportions étaient prises de façon à avoir un excès d'urée.

Le mélange liquide laissé au dessiccateur donne des cristaux blancs allongés en forme d'aiguilles.

	I %	Mg %	N %
Trouvé.....	39,6	3,78	25,96
Calculé pour $I_2Mg, 6 CO(NH_2)_2$. }	39,8	3,80	26,3

Propriétés. — C'est un corps très soluble dans l'eau; si l'on évapore l'eau de cette dissolution, le même composé réapparaît; il n'est donc pas décomposé par l'eau, contrairement à tous les autres composés organiques que j'ai obtenus. Il est soluble dans l'alcool éthylique absolu et dans les différents mélanges d'alcool et d'eau, et dans l'alcool méthylique, d'où il recrystallise sans décomposition. Il est insoluble dans l'éther et dans le benzène.

Par chauffage dans le vide à 360° , ce composé se décompose avec départ d'iode. Après une heure et demie, il reste encore de l'iodure de magnésium, de l'urée et une assez forte proportion de magnésie environ 1,16 molécule par molécule de I_2Mg . Après trois heures, la magnésie a encore augmenté elle est de 3,75 molécules par molécule d'iodure; le résidu grisâtre qui reste mélangé à ces deux composés contient encore du carbone et un peu d'azote, mais on ne trouve pas d'azoture de magnésium, ce qui montre que le magnésium a plus d'affinité pour l'oxygène que pour l'azote, ce qui était à prévoir.

II^e PARTIE

ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DE LA MAGNÉSIE PAR L'AMMONIAQUE DANS LE CHLORURE ET DANS L'IODURE DE MAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DES HALOGÉNURES D'AMMONIUM CORRESPONDANTS

L'étude de la précipitation de la magnésie par l'ammoniaque en présence de l'iodure d'ammonium n'a pas été faite, à ma connaissance. Devant la difficulté que j'éprouvais par manque de matière première à poursuivre les travaux que j'avais commencés, je me suis décidée à étudier cette question, mais en faisant la bibliographie de ce qui avait été fait sur ce sujet pour les chlorures, j'ai été frappée par la divergence des interprétations et j'ai repris la question de façon systématique, surtout pour les fortes concentrations.

CHAPITRE V

PRÉCIPITATION DE LA MAGNÉSIE DANS LE CAS DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM (*Étude expérimentale.*)

HISTORIQUE.

On sait que l'ammoniaque ne précipite pas complètement la magnésie dans les solutions de chlorure de magnésium, et que la précipitation est plus incomplète en présence de chlorure d'ammonium. BERTHELOT (25) concluait de ses mesures thermochimiques à la formation d'un ou de plusieurs oxydes doubles d'ammonium et de magnésium, dont il ne précisa pas les formules. LÖVEN (26) expliqua le fait par la faible dissociation électrolytique de l'ammoniaque, rendue plus faible encore par la présence d'un sel d'ammonium ayant un ion commun, mais il n'excluait pas, pour les fortes concentrations, la formation d'un complexe. TREADWELL (27), à la suite d'études cryométriques, appuie les idées de Löven, et ne croit pas à l'existence d'un complexe. Au contraire, la même année JACKSON (28), par analogie avec les sels de Sn, Mn, Fe, Co et Ni, explique le fait par la formation du complexe $(\text{NH}_4)_2 \text{Mg Cl}_4$. HERZ et MUHS (29) ont repris la question en faisant agir le chlorure d'ammonium sur la magnésie; ils confirment les résultats de Löven au moins pour le chlorure d'ammonium, car leurs résultats sont moins concordants avec le nitrate d'ammonium. DIONISSIEF (30) arrive aux mêmes conclusions par l'étude de l'équilibre entre les trois corps et ne croit pas à l'existence d'un sel double. Mais les résultats qu'il obtient ne sont réguliers que jusqu'à des concentrations de 0,25 molécule de Cl NH_4 au litre. BRUNNER (31) a trouvé que le sulfate d'ammonium avait une action plus marquée que le chlorure sur le phénomène. BRIT-

TON (32) a étudié la question de façon plus directe par des mesures électrométriques. DHAR (33) a fait des mesures de solubilité de la magnésie dans les sels ammoniacaux. Enfin, plus récemment, FREDHOLM (34) par des mesures de tension de vapeur de l'ammoniac à la surface des solutions conclut à la formation d'un complexe, qu'il suppose être $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{NH}_3]^{++}$ et il représente l'équilibre par $\text{Mg}^{++} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{NH}_3)]^{++}$.

Devant ces divergences, j'ai cru qu'il serait intéressant de reprendre la question, en ne faisant varier à la fois qu'un seul des nombreux facteurs qui interviennent : temps qui s'écoule entre l'introduction de l'ammoniaque et la prise d'essai, température, concentration initiale du chlorure de magnésium, proportion d'ammoniaque, proportion du chlorure d'ammonium par rapport à celle du chlorure de magnésium.

Partie expérimentale. — Les travaux précédents ont été faits, la plupart du temps sur des solutions très étendues, et les auteurs, en général, ne se sont pas préoccupés de la variation de concentration que produisait l'introduction des solutions de chlorure d'ammonium ou des solutions d'ammoniaque. Pour éviter cette variation, je me suis astreinte, dans une même série de recherches, à employer des solutions de ces trois corps ayant toutes la même concentration moléculaire. Les solutions étaient mélangées par volumes connus et laissées au thermostat toujours le même temps. On filtrait et on analysait la quantité de magnésium restée en solution, d'où l'on déduisait le nombre % de molécules de magnésie précipitées.

J'ai reconnu d'ailleurs par plusieurs analyses, faites en particulier sur les solutions les plus concentrées, que la magnésie précipitée ne contenait pas d'oxychlorure, dans les limites de concentration que j'employais, bien que la solution de chlorure de magnésium à 4 molécules au litre ait comme densité 1,285 ce qui correspond à 32° B, et que cette solution soit plus concentrée que celles que l'on utilise dans la préparation des ciments magnésiens (28-30° B). J'attribue ce résultat au fait que dans cette dernière préparation, il y a un grand excès de magnésie anhydre, alors que la magnésie précipitée dans mes expériences était en quantité très faible. De plus, cette magnésie précipitée était à l'état de magnésie

stable $\text{Mg}(\text{OH})_2$, et non à l'état d'oxyde MgO . On sait que les recherches de GLASENAPP (35) de LUKENS (36) et surtout celles de MELLE DELYON (37) ont montré qu'il y a probablement deux magnésies hydratées, l'une stable et presque insoluble, l'autre instable et soluble, et que c'est cette dernière seule, qui se forme à partir de l'oxyde, qui réagirait sur le sel de magnésium pour donner l'oxy-chlorure.

Au début, les analyses étaient faites en double; après plusieurs centaines de ces analyses, j'ai acquis une grande habitude, et je me suis bornée à n'en faire qu'une : les résultats étant portés sur des courbes, j'étais prévenue ainsi de toute erreur possible. Je n'ai pas reproduit dans ce travail les tableaux des nombres qui font double emploi avec les courbes.

A) *Influence du temps.* — TREADWELL (27) semble avoir été le seul, parmi les auteurs cités, à noter que la précipitation de la magnésie par l'ammoniaque n'est pas immédiate.

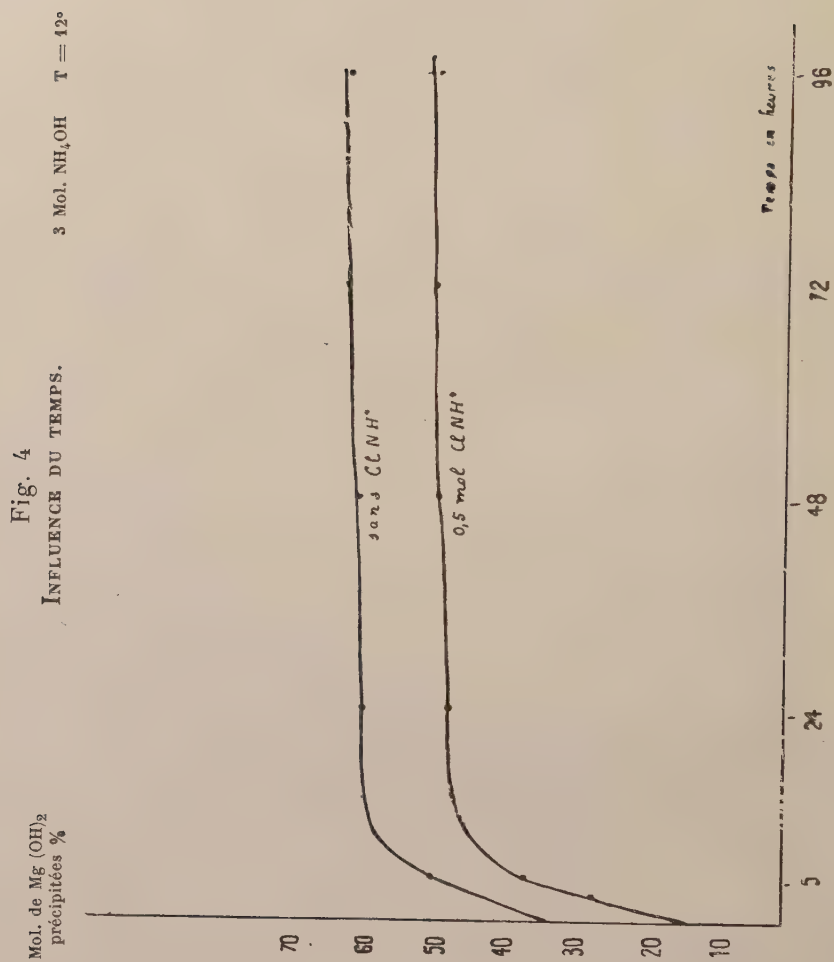
J'ai repris la question à la température de $12^\circ \pm 0,2$. Une solution à 1 mélocule de Cl_2Mg au litre, additionnée de 3 fois son volume d'une solution d'ammoniaque de même concentration est répartie en plusieurs flacons, que l'on filtre et analyse après 5 minutes, 5 heures, 24, 48 et 72 heures. (fig. 4) On voit que la réaction est loin d'être terminée après 5 minutes, et qu'il faut attendre 48 heures, (64,1%) ou au moins 24 heures (63,7%). On ferait donc de grosses erreurs analytiques en titrant immédiatement, (33,4%, soit environ 50% d'erreur).

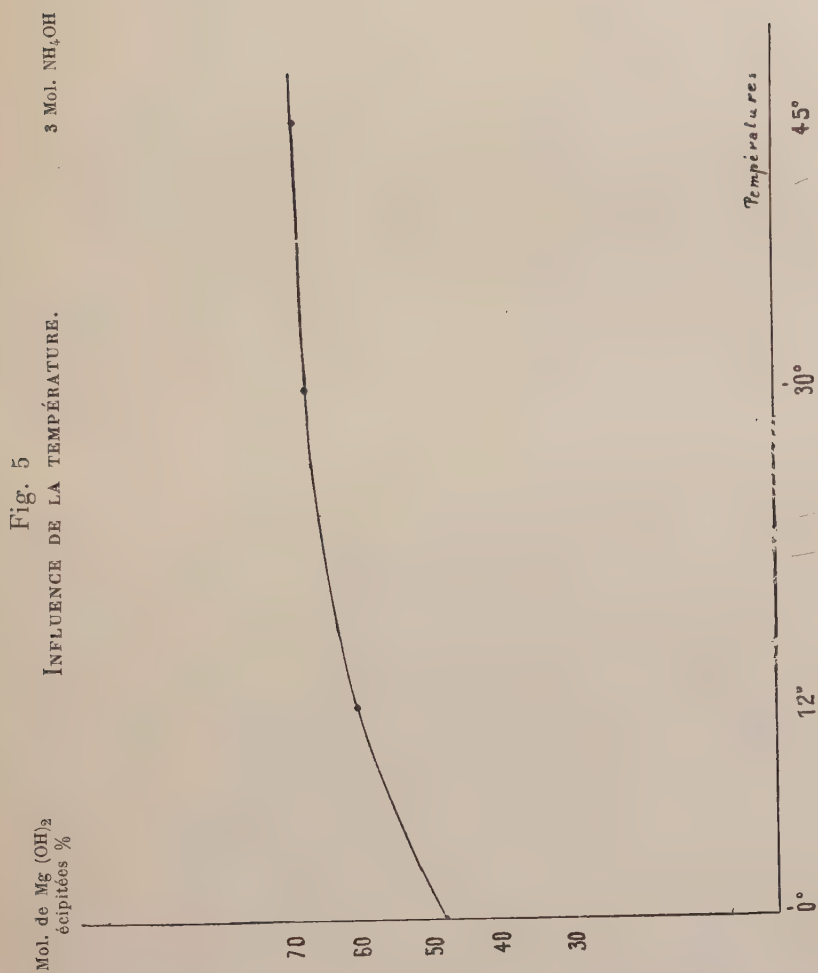
En présence de chlorure d'ammonium, les courbes sont décalées, mais leur allure n'est pas modifiée.

Les résultats donnés dans le reste de ce travail correspondent à ceux qui ont été obtenus après 48 heures.

B) *Influence de la température.* — J'ai cherché, pour une solution déterminée de chlorure de magnésium (1 mol. au litre), additionnée de trois molécules d'ammoniaque, l'influence de la température sur la précipitation de la magnésie. Je me suis bornée à 4 températures 0° ; 12° ; 30° ; $44^\circ,8$; au-dessus de cette dernière, il était à craindre qu'il y ait évaporation trop grande d'ammoniac, malgré la fermeture des récipients.

Les résultats sont donnés par la courbe de la figure 5.





Le précipité augmente légèrement quand la température s'élève; mais la variation est assez faible pour ne pas tenir compte de l'imprécision du thermostat que j'employais et qui ne conservait la température qu'à 0°,2 près.

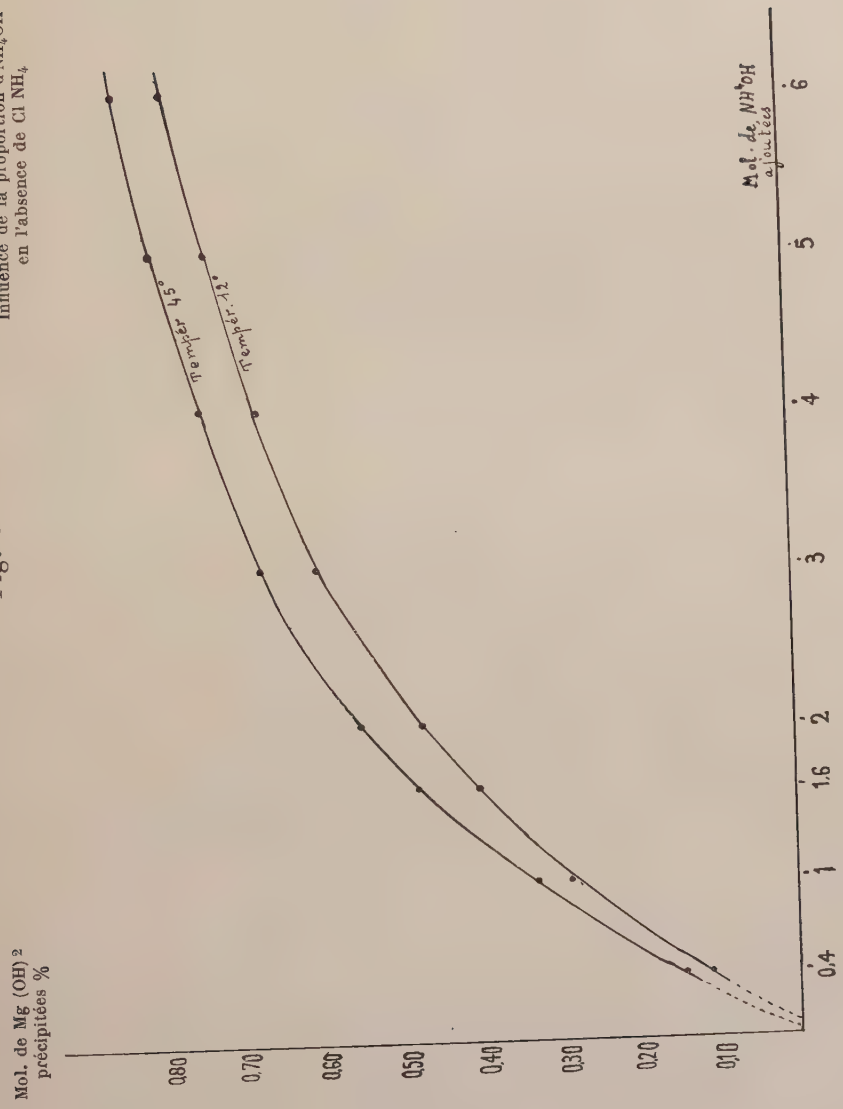
C) *Influence de la proportion d'ammoniaque en l'absence de chlorure d'ammonium.* — Si la réaction était totale, il suffirait de 2 molécules d'ammoniaque par molécule de chlorure pour précipiter toute la magnésie; en réalité la magnésie ne précipite jamais totalement; l'augmentation d'ammoniaque augmente la précipitation de la magnésie, mais il semble qu'il en faudrait une quantité infinie pour tout précipiter.

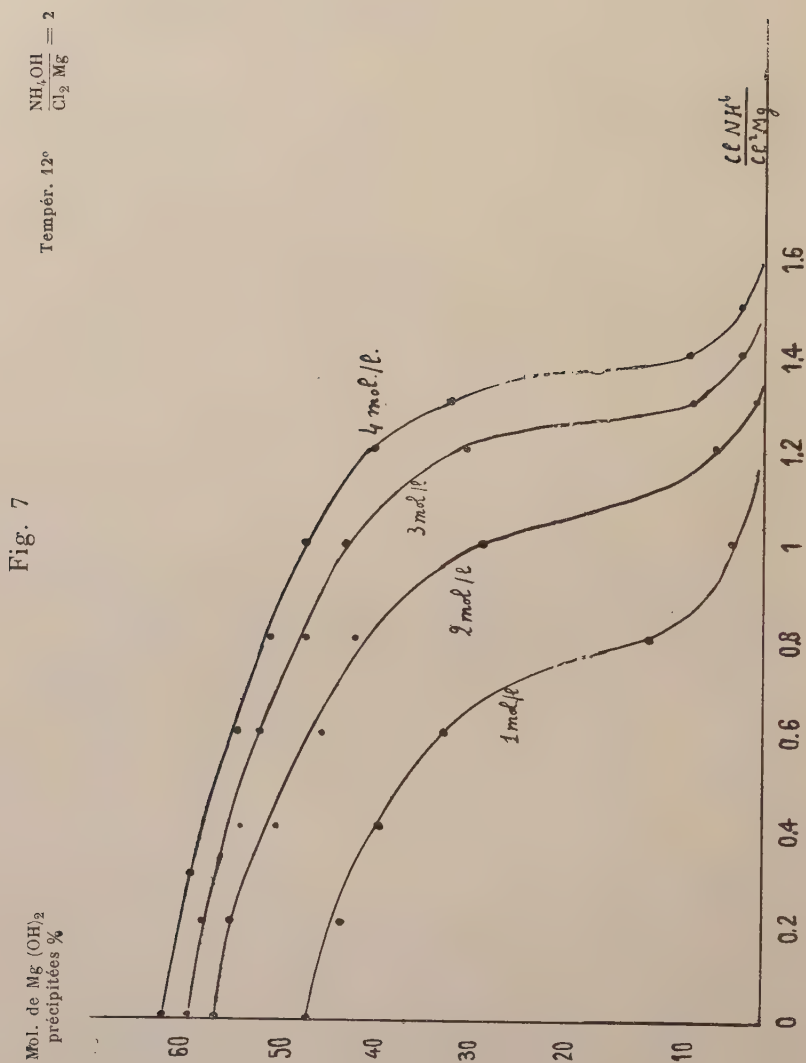
Les mesures ont été faites à 12°, 30°, 45° (fig. 6); comme l'influence de la température est faible, je me suis bornée à dessiner les courbes correspondant à 12° et à 45°. Je me suis bornée également à opérer sur une seule concentration de chlorure de magnésium, celle de 1 molécule au litre. La quantité d'ammoniaque (à 1 moléc. au litre) a varié de 0,4 molécule à 6 molécules. Comme toujours, les mesures ont été faites après 48 heures.

L'examen de ces courbes paraît montrer qu'elles ne passent pas par l'origine des coordonnées. Il semble qu'il faut un minimum d'ammoniaque pour arriver au seuil de la réaction. Ce résultat peut d'ailleurs s'expliquer par le fait que le poids de magnésie précipitée résulte d'une différence et ne peut donc être connu avec une très grande précision, surtout pour les faibles concentrations en ammoniaque. Il peut aussi s'expliquer par une légère solubilité de la magnésie, ou peut-être parce que pour ces faibles concentrations, le temps de précipitation est plus grand.

D) *Influence de la proportion de chlorure d'ammonium.* — Le rôle du chlorure d'ammonium étant le plus important dans cette étude, j'ai fait plusieurs séries d'expériences, dans chacune desquelles, seule, variait la proportion de chlorure d'ammonium, les autres facteurs: température, concentration des solutions, proportion d'ammoniaque par rapport au chlorure de magnésium, restant constants. Les concentrations des 3 réactifs, en nombre de molécules étaient les mêmes, et comme toujours on analysait après 48 heures, la quantité de Mg restant en solution, d'où l'on déduisait le nombre % de molécules de magnésie précipitées.

Fig. 6
Influence de la proportion d' NH_4OH
en l'absence de Cl NH_4





1^{re} série. — Température 12°. Proportion d'ammoniaque, 2 molécules par molécule de chlorure de magnésium; 4 concentrations différentes de chlorure de magnésium et par suite de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium, 1, 2, 3, 4 molécules au litre. Les résultats sont donnés par les courbes de la figure 7, où l'on porte en abscisses le nombre de molécules de chlorure d'ammonium par rapport au nombre de molécules de chlorure de magnésium.

Les quatre courbes ont même allure. Elles montrent que la concentration du chlorure de magnésium joue un rôle important et qu'il faut pour empêcher la précipitation augmenter la proportion de chlorure d'ammonium quand la concentration augmente. Pour cette faible quantité d'ammoniaque, il suffit de 1,7 fois la proportion de chlorure d'ammonium pour empêcher pratiquement toute précipitation, puisque l'on ne peut guère faire de solutions de chlorure de magnésium supérieures à 4 molécules au litre.

2^e série. — Température 12° — 1 seule concentration de chlorure de magnésium, 1 molécule au litre. On fait varier la proportion d'ammoniaque, 2, 3 et 6 molécules par molécule de chlorure de magnésium. Les résultats sont donnés par les courbes de la figure 8.

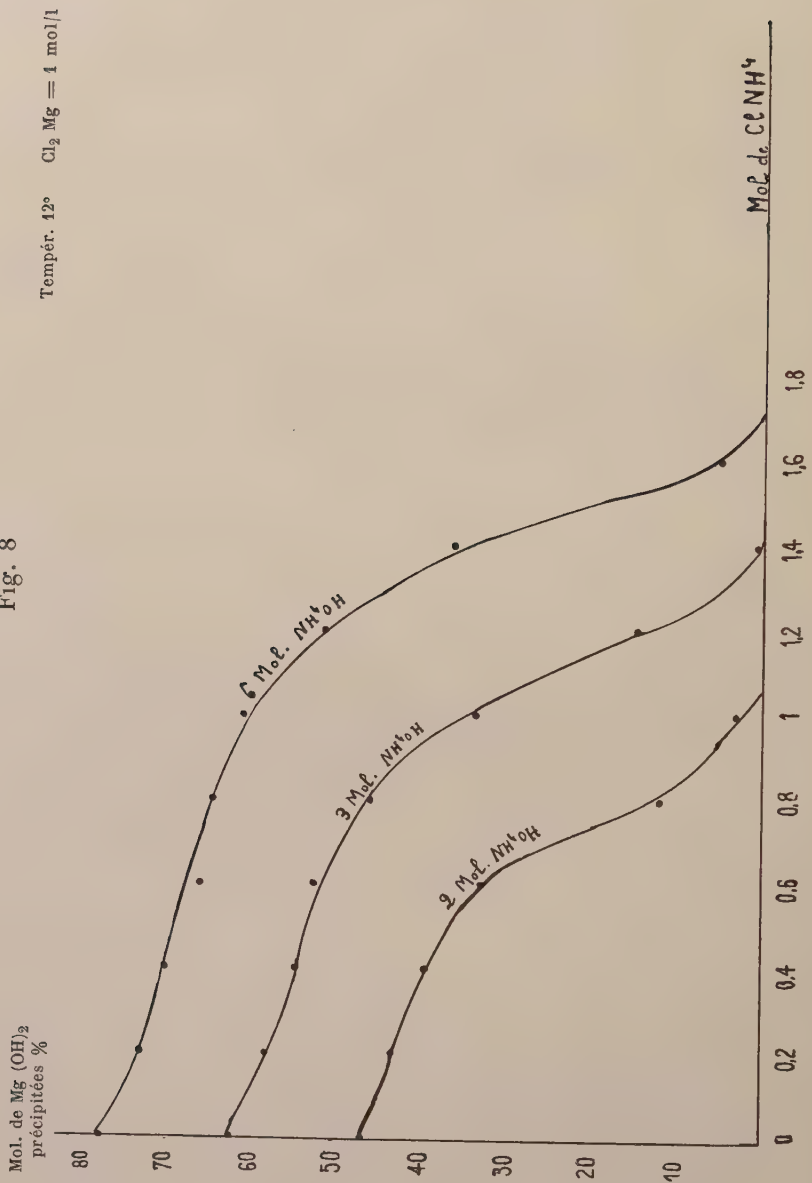
On voit que la quantité de chlorure d'ammonium nécessaire pour empêcher la précipitation de la magnésie augmente quand augmente la quantité d'ammoniaque.

3^e série. — Les proportions de chlorure de magnésium et d'ammoniaque sont constantes, 1 molécule de Cl_2Mg , 2 molécules d' NH_4OH ; seules varient la température et les proportions de ClNH_4 . Les résultats sont donnés par les courbes de la figure 9. On voit que l'élévation de température ne modifie pas beaucoup le phénomène.

E) *Autre manière de représenter l'influence de la concentration et de la proportion d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium à température constante 12°.*

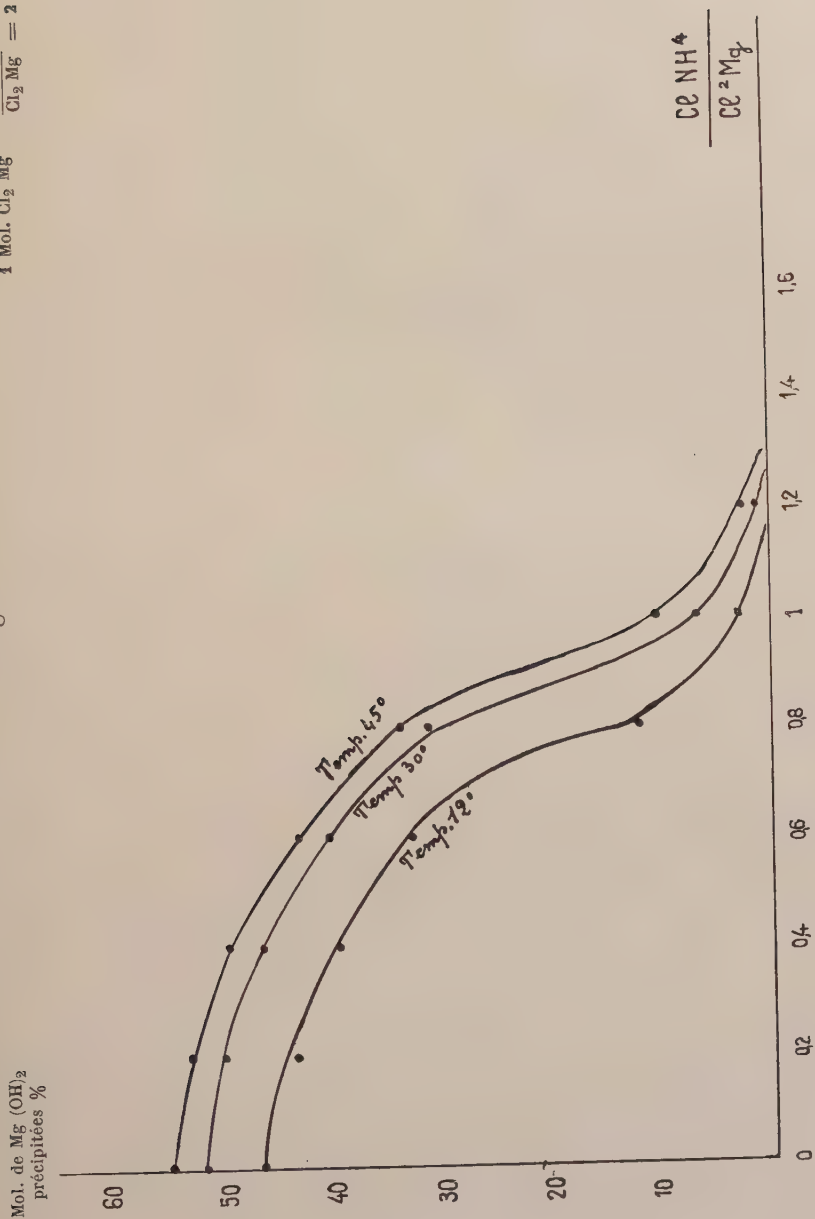
J'ai groupé autrement les résultats précédents, et je les ai complétés pour les solutions plus diluées que 1 molécule de Cl_2Mg au litre. Les solutions des 3 réactifs étant toujours dans toutes les expériences, à la même concentration, j'ai porté en abscisses les concentrations en Cl_2Mg et en ordonnées le nombre de molécules % de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipitées. J'ai construit 2 séries de courbes.

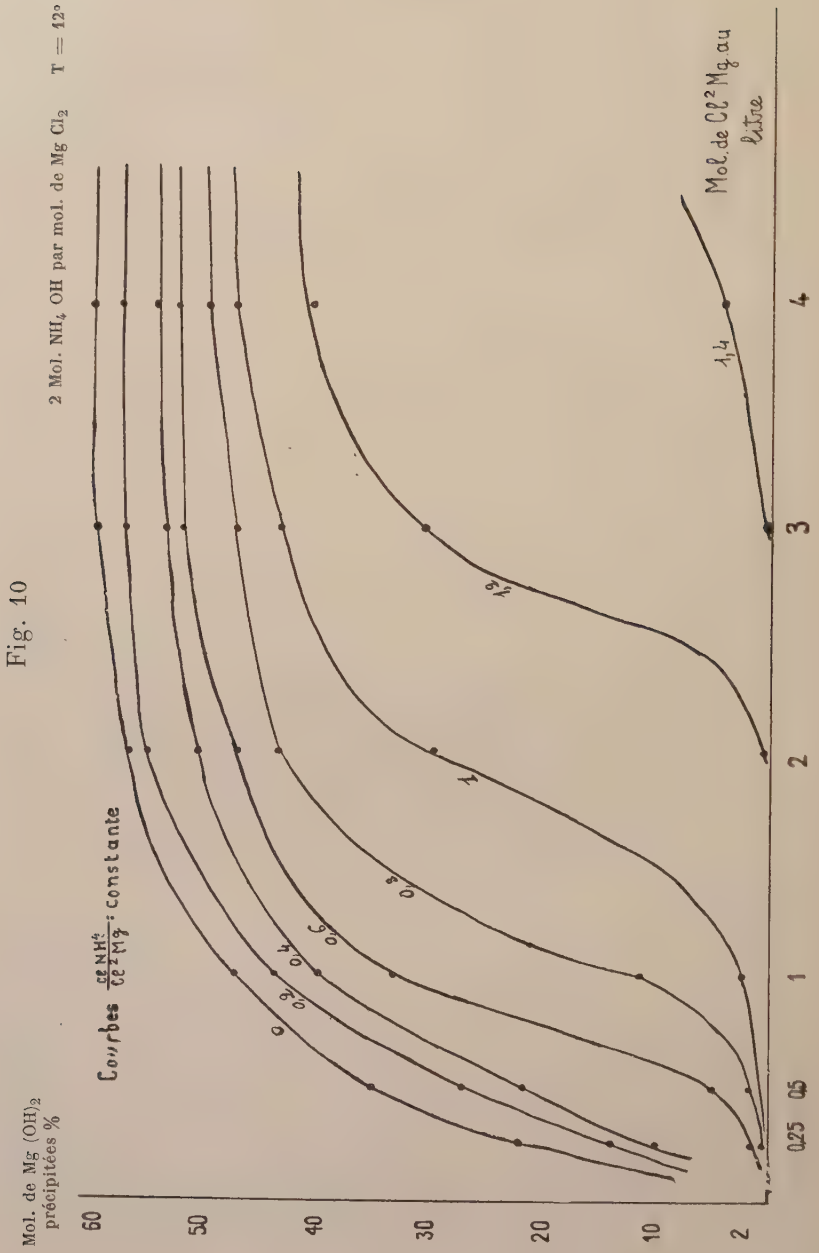
Fig. 8

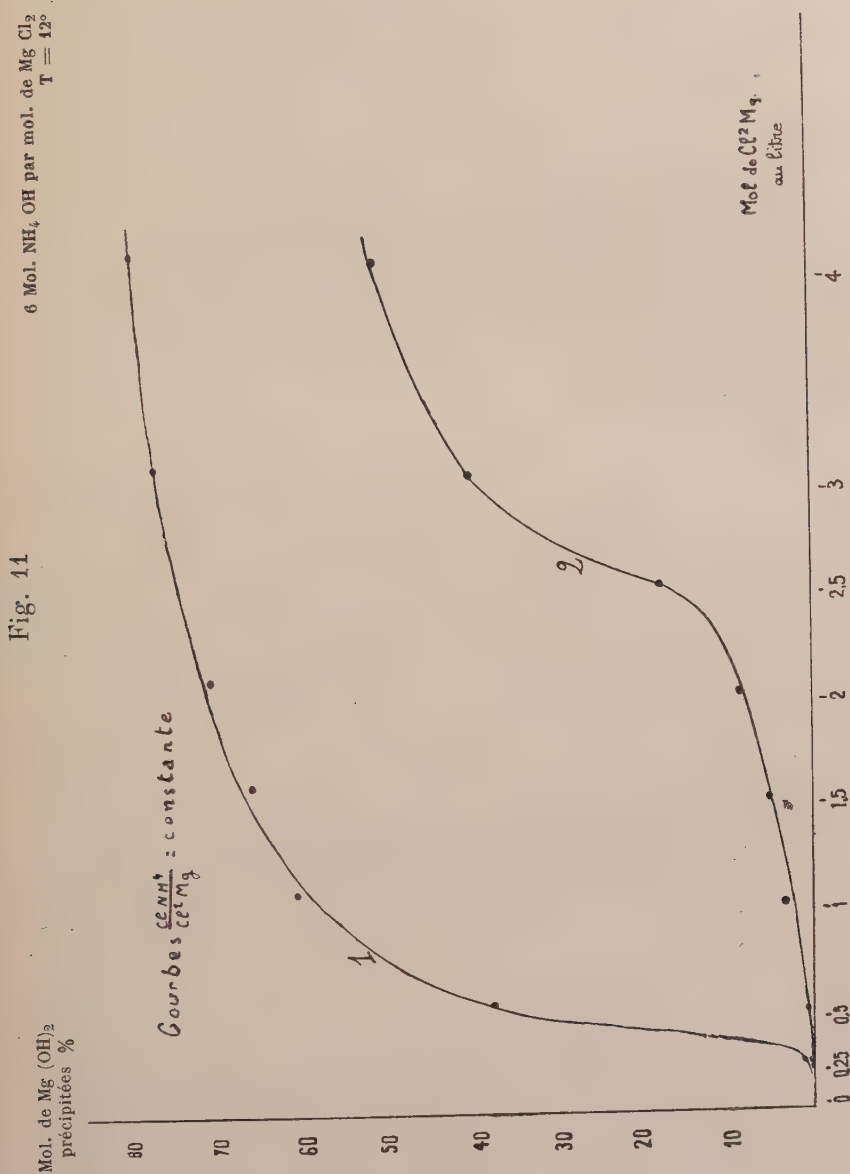


4 Mol. Cl_2 Mg $\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{Cl}_2\text{Mg}} = 2$

Fig. 9







Les unes (fig. 10) correspondent à l'addition de 2 molécules d' NH_4OH par molécule de Cl_2Mg ; chaque courbe de cette série correspond à un rapport constant du nombre de molécules de chlorure d'ammonium à celui des molécules de chlorure de magnésium (ce rapport est inscrit sur chaque courbe). Les courbes de la figure 11 correspondent à l'addition de 6 molécules d'ammoniaque par molécule de chlorure de magnésium; les courbes de cette figure correspondent également à un rapport constant (inscrit sur chaque courbe) du nombre de molécules de ClNH_4 à celui de molécules de Cl_2Mg .

L'allure des courbes se modifie avec la proportion de chlorure d'ammonium; pour les faibles quantités de ClNH_4 , (fig. 10) jusqu'à $\frac{1}{2}$ molécule environ par molécule de Cl_2Mg , les courbes ne présentent pas de point d'inflexion, et la quantité % de magnésie précipitée augmente, d'abord rapidement avec la concentration en chlorure de magnésium, puis varie très peu. A partir de 0,6 molécule % de ClNH_4 les courbes présentent un point d'inflexion d'autant plus éloigné du début de la courbe que la concentration en ClNH_4 est plus grande. Il est alors possible que la non-précipitation apparente de la magnésie par 2 molécules d'ammoniaque pour des teneurs en chlorure d'ammonium approchant de 2 molécules par molécule de Cl_2Mg , soit due à une précipitation très faible, et non mesurable, correspondant à la partie presque horizontale du début de la courbe avant le point d'inflexion.

On voit également mieux sur ces courbes que sur celles qui ont servi à les tracer l'influence de la proportion d'ammoniaque, qui joue en quelque sorte un rôle antagoniste à celui du chlorure d'ammonium.

Par exemple pour le rapport $\frac{\text{ClNH}_4}{\text{Cl}_2\text{Mg}} = 1$, l'addition de 2 molécules d'ammoniaque (courbes de la fig. 10) donne la courbe en S caractérisant le point d'inflexion; pour le même rapport, l'addition de 6 molécules d'ammoniaque (courbes de la fig. 11) laisse à peine deviner le point d'inflexion et la proportion de magnésie précipitée croît rapidement au début avec la concentration en chlorure de magnésium.

F) *Application.* — Indépendamment de l'intérêt théo-

rique qui sera examiné dans le chapitre suivant, ces résultats peuvent rendre service en analyse qualitative où l'addition de chlorure d'ammonium a pour but de précipiter les hydroxydes du groupe de l'aluminium, en empêchant la précipitation de la magnésie; il faut évidemment mettre assez de ce réactif, mais on a intérêt à n'en pas mettre un trop grand excès qui doit être éliminé ensuite pour la recherche du potassium. Les courbes donnent l'ordre de grandeur à ajouter. Mais comme on n'attend pas 48 heures, il suffira d'ajouter un peu moins de la quantité théorique de chlorure d'ammonium.

CHAPITRE VI

EXAMEN DES DIFFÉRENTES HYPOTHÈSES FAITES POUR EXPLIQUER L'INFLUENCE DU CHLORURE D'AMMONIUM.

J'ai d'abord essayé de voir avec les nombres que j'ai obtenus si les différentes hypothèses déjà faites se vérifiaient.

Hypothèse de Löven (26). — J'emploie les mêmes notations que cet auteur, c'est-à-dire que je désigne par $[Mg^{++}]$ la concentration du chlorure de magnésium restant en solution, par $[NH_3]$ celle de l'ammoniaque qui reste, par $[NH_{4+}]$ celle du chlorure d'ammonium.

Calculons ces concentrations. Comme, dans une même série d'expériences, les solutions que j'employais étaient toujours toutes de même concentration, l'addition de l'une d'elles augmente les proportions d'eau; j'ai alors ramené, par le calcul, les quantités des 3 corps qui restent en solution au moment de l'équilibre, à la même dilution d'un litre. Voici ce calcul :

Nb. de mol.	de Cl_2Mg	employées	1	de concentration C
»	de NH_4OH	»	n ($n = 1, 2, 3, 6$)	»
»	de $ClNH_4$	ajoutées	a	»
»	de $Mg(OH)_2$	précipitées	b	»

On a alors :

$$[NH_{4+}] = \frac{2b + a}{1 + n + a} \times C$$

$$[Mg_{++}] = \frac{1 - b}{1 + n + a} \times C$$

$$[NH_3] = \frac{n - 2b}{1 + n + a} \times C$$

L'auteur fait l'hypothèse que la concentration de $[\text{NH}_4^+]$ est la même que celle du chlorure d'ammonium, et que celle de $[\text{Mg}_{++}]$ est la même que celle de chlorure de magnésium, ce qui implique que l'ionisation est totale, et ce qui laisse prévoir que si sa formule convient pour les solutions étendues, elle pourra être en défaut pour les solutions concentrées. Il néglige en outre la quantité d'ammoniaque ionisée devant celle qui ne l'est pas.

Il obtient alors la formule

$$C = \sqrt[3]{[\text{Mg}_{++}] \times \left(\frac{k [\text{NH}_3]}{2 [\text{NH}_4^+]} \right)^2}$$

dans laquelle C est une constante représentant la concentration de la magnésie dans l'eau saturée de magnésie, et k une autre constante correspondant à l'ionisation de l'ammoniaque.

J'ai cherché à vérifier la constance de l'expression

$$X = \frac{4 C^3}{k^2} = \frac{[\text{Mg}_{++}] [\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$$

dans le tableau suivant qui correspond aux nombres de la courbe de $T = 12^\circ$, de la figure 6 (absence de chlorure d'ammonium), et qui montre le détail du calcul que je ne transcrirai pas pour les autres tableaux. (Au lieu de rapporter à 1 moléc. de Cl_2Mg , je rapporte tout à 100 molécules).

On voit que le produit $[\text{Mg}_{++}] \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$ est bien à peu

près constant comme l'avait trouvé Löven, si l'on opère en l'absence de ClNH_4 , quoique j'ai poussé les quantités d'ammoniaque ajoutées beaucoup plus loin que cet auteur.

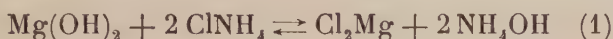
J'ai refait les mêmes calculs avec les nombres qui correspondent aux 7 courbes des figures 7 et 8, c'est-à-dire dans le cas où l'on ajoute du chlorure d'ammonium. Les résultats sont consignés dans le tableau II où l'on n'a pas détaillé, comme dans le tableau I, la suite des calculs.

TABLEAU I
Pour 100 molécules de Cl_2Mg , sans ajouter de CINH_4

1	2	3	4	5
Volume en litres de la solution	Moléc. de NH_4OH ajoutées	Moléc. de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipitées	Moléc. de CINH_4 formées	$\frac{[\text{NH}_4^+]}{(\text{Quotient } \frac{4}{1})}$
100	0	0	0	0
140	40	12,5	25	0,178
200	100	2,5	57	0,285
260	160	40,1	80,2	0,308
300	200	47,2	94,4	0,314
400	300	60,0	120	0,300
500	400	67,3	134,6	0,269
700	600	78,3	156,6	0,224
6	7	8	9	10
Moléc. de Cl_2Mg restant en solution	$\frac{[\text{Mg}^{++}]}{(\text{Quotient } \frac{6}{1})}$	NH_4OH restant libre (diff. 2 — 4)	$\frac{[\text{NH}_3]}{(\text{Quotient } \frac{8}{1})}$	$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$
100	1	0	0	0,224
87,5	0,625	45	0,107	0,222
71,5	0,357	43	0,215	0,230
59,9	0,230	79,8	0,308	0,221
52,8	0,176	105,6	0,352	0,225
40,0	0,100	180	0,450	0,255
32,7	0,065	265,4	0,531	0,247
21,7	0,031	443,4	0,633	

On voit que, en présence de chlorure d'ammonium, la constante de Löven varie beaucoup, surtout, comme l'auteur l'avait d'ailleurs lui-même indiqué, lorsque les concentrations en chlorure d'ammonium augmentent. L'hypothèse, exacte en l'absence de chlorure d'ammonium, n'est plus valable en présence de ce corps.

Hypothèse de Herz et Muhs (29). Ces auteurs ont étudié l'équilibre



en faisant l'hypothèse que la concentration de l'ammoniaque non dissociée restait constante. Alors, ils obtiennent

$$[\text{Mg}_{++}] \times [\text{OH}_-]^2 = K_1 \quad (2)$$

et
$$[\text{NH}_{4+}] [\text{OH}_-] = K_2 \quad (3)$$

ce qui conduit à l'équation

$$\frac{[\text{Mg}_{++}]^{4,5}}{[\text{NH}_{4+}]} = \sqrt{\frac{K_1}{4K_2}}$$

On voit d'après (1) que l'addition de ClNH_4 augmente le nombre d'ions NH_4^+ qui se combinent aux ions OH^- et la magnésie précipitée est plus faible; au contraire l'addition de NH_4OH augmente le nombre d'ions $(\text{OH})^-$ qui s'unissent alors aux ions Mg_{++} et augmentent la précipitation de la magnésie. Comme le numérateur et le dénominateur du rapport $\frac{[\text{Mg}_{++}]^{4,5}}{[\text{NH}_{4+}]}$ varient dans le même sens, on conçoit qu'il puisse être constant.

J'ai fait la vérification sur les courbes de la figure; le rapport reste bien à peu près constant tant que la quantité de précipité est assez grande, il varie de 0,18 à 0,23. Mais pour les faibles quantités de précipité, le rapport varie beaucoup. Cette hypothèse est donc à rejeter.

Hypothèse de Fredholm (34). En 1934, cet auteur a repris l'hypothèse de la formation d'un ion complexe auquel il attribue soit la formule $[\text{Mg}(\text{NH}_3)]^{++}$, soit plus probablement la formule $[\text{Mg}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{++}$. En appli-

TABLEAU II
Constante de Löven pour les courbes des fig. 7 et 8

Fig. 7 Courbe 1	$\frac{\text{CINH}_4}{\text{Cl}_2\text{Mg}} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4+]^2}$ [Mg++]	0 0,225	0,2 0,487	0,4 0,484	0,6 0,210	0,8 0,709	1 0,813	Moyenne 0,388
Fig. 7 Courbe 2	$\frac{\text{CINH}_4}{\text{Cl}_2\text{Mg}} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4+]^2}$ [Mg++]	0 0,472	0,2 0,434	0,4 0,448	0,6 0,470	0,8 0,454	1 0,494	Moyenne 0,211
Fig. 7 Courbe 3	$\frac{\text{CINH}_4}{\text{Cl}_2\text{Mg}} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4+]^2}$ [Mg++]	0 0,477	0,4 0,465	0,6 0,438	0,8 0,450	1 0,453	1,2 0,305	Moyenne 0,481
Fig. 7 Courbe 4	$\frac{\text{CINH}_4}{\text{Cl}_2\text{Mg}} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4+]^2}$ [Mg++]	0,6 0,466	0,8 0,468	1 0,452	1,2 0,497	1,4 1,355	1,6 1,344	Moyenne 0,564
Fig. 8 Courbe 2	$\frac{\text{CINH}_4}{\text{Cl}_2\text{Mg}} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4+]^2}$ [Mg++]	0 0,225	0,2 0,476	0,4 0,482	0,6 0,438	0,8 0,463	1 0,266	Moyenne 0,492
Fig. 8 Courbe 3	$\frac{\text{CINH}_4}{\text{Cl}_2\text{Mg}} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4+]^2}$ [Mg++]	0 0,200	0,4 0,252	0,6 0,260	1 0,202	1,4 0,441	1,6 1,320	Moyenne 0,447

quant aux réactions d'équilibre la loi d'action de masse, il obtient la formule

$$\frac{[\text{Mg}_{++}][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_{4+}]^2} = K.$$

J'ai cherché les valeurs de K pour les points de la courbe de la fig. 6 où l'on n'ajoute pas de chlorure d'ammonium; ces valeurs varient de 0,555 à 0,793. Mais le même calcul appliqué aux courbes des figures 7 et 8 montre que le nombre K varie avec la concentration de la solution initiale. L'hypothèse est à rejeter.

Hypothèse d'une solubilité de la magnésie dans les sels présents dans la dissolution.

Qualitativement, certains des résultats précédents pourraient s'interpréter par une dissolution pure et simple de la magnésie d'une part dans le chlorure d'ammonium, soit formé dans la réaction, soit ajouté à la dissolution, et d'autre part dans le chlorure de magnésium qui reste.

J'ai d'abord cherché à mesurer la solubilité de la magnésie dans le chlorure d'ammonium, ce qui, à ma connaissance, n'a pas encore été fait, bien que DHAR (33) indique, sans donner de mesures, que la magnésie est plus soluble dans le chlorure d'ammonium que dans l'eau.

Je précipitais la magnésie hydratée par l'action de l'ammoniaque sur une solution de chlorure de magnésium; le précipité, laissé dans la solution 48 heures, était filtré, et séché au dessiccateur à acide sulfurique, à la température ordinaire. Puis j'ajoutais un excès de ce corps à des volumes connus de solutions de chlorure d'ammonium de concentration connue. Après 48 heures, je filtrais et je dosais le magnésium en solution. Je me suis assurée plusieurs fois que, pour des poids doubles de magnésie mise en jeu, les quantités dissoutes dans la même solution étaient les mêmes.

J'ai fait deux séries de mesures, l'une avec des solutions de ClNH_4 contenant 1 molécule au litre, l'autre avec des solutions contenant 4 molécules au litre. Les résultats sont donnés d'abord par les 2 courbes de la figure 12 avec en abscisses le nombre de *millimolécules* de ClNH_4 et en ordonnées le nombre de *millimolécules* de magnésie qui sont passées en solution. Sur ces courbes, le nombre

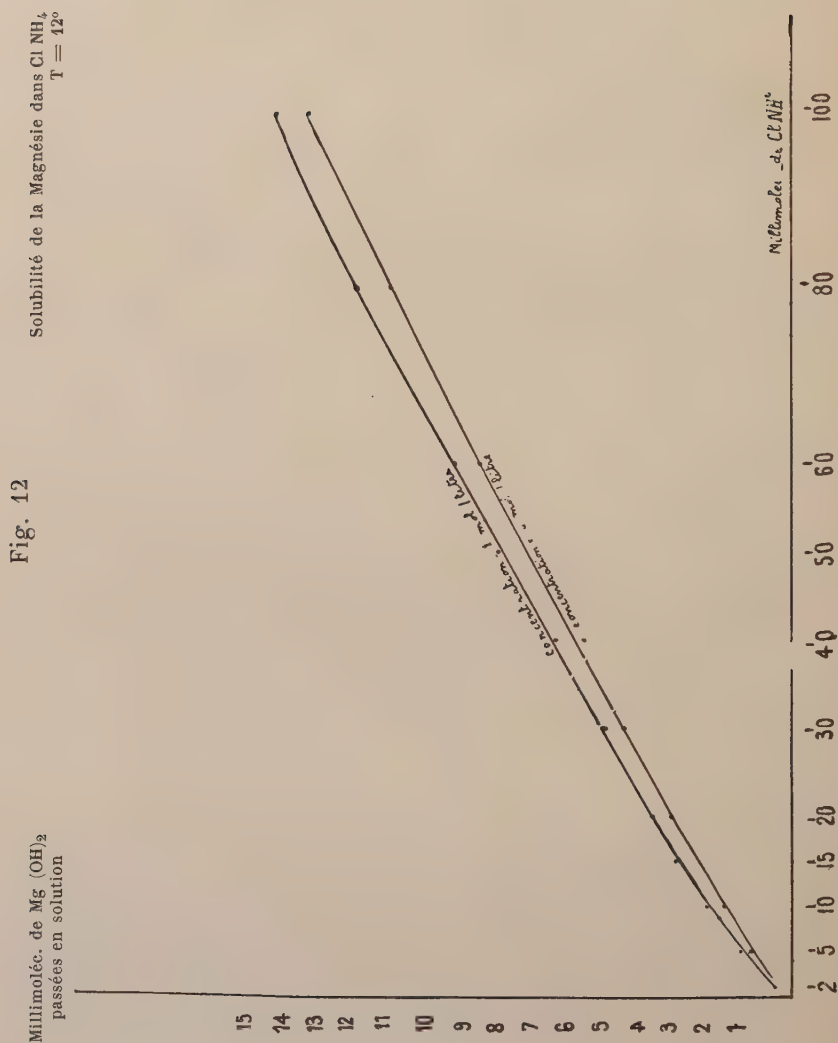
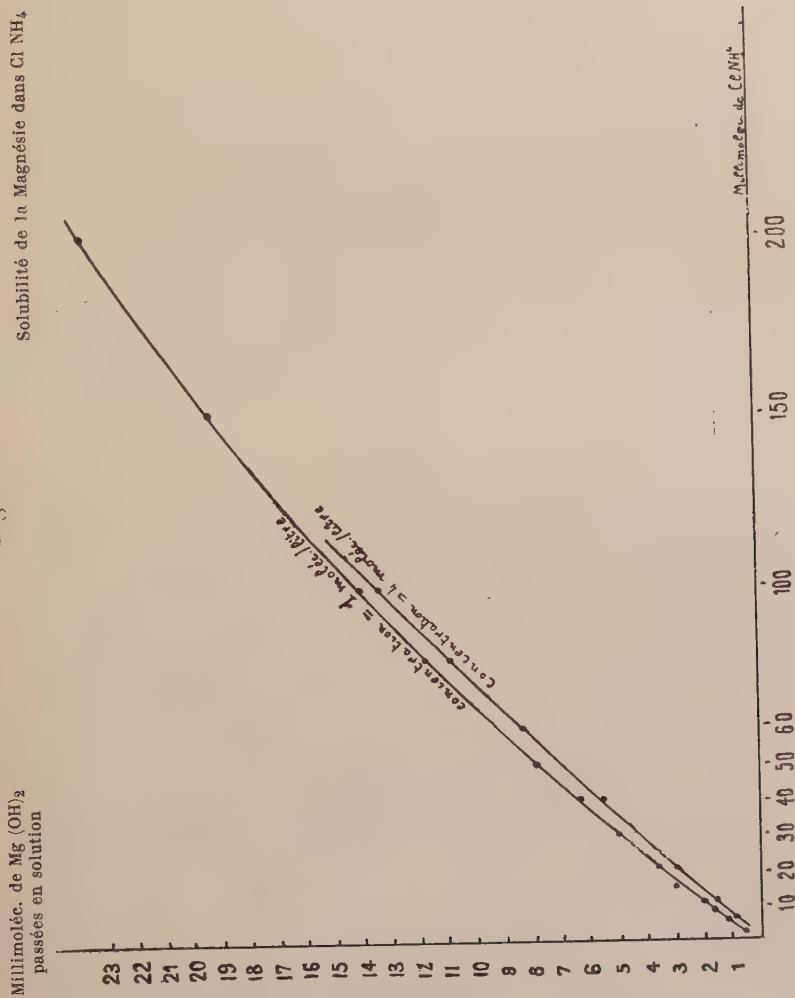


Fig. 13



de millimolécules de ClNH_4 s'arrête à 100; puis pour voir l'allure générale du phénomène, j'ai reporté les résultats sur les courbes de la figure 13, avec une échelle plus réduite, mais en prolongeant les résultats jusqu'à 200 millimolécules.

On voit que la solubilité de la magnésie est presque la même, pour un même nombre de molécules de chlorure d'ammonium quelle que soit la concentration, ce qui montre bien que l'eau n'intervient pas ou à peine.

On peut calculer, d'après les nombres qui ont servi à dessiner les courbes, ce qu'on peut appeler *le coefficient de solubilité de la magnésie dans le chlorure d'ammonium*, c'est-à-dire le nombre de molécules dissoutes dans 1 molécule de chlorure d'ammonium. Ce coefficient ne reste pas constant, il diminue légèrement quand le nombre de molécules du chlorure d'ammonium augmente; il passe de 0,23 à 0,12, quand le nombre de molécules de chlorure d'ammonium passe de 2 millimolécules à 200 pour les solutions à 1 molécule au litre, ce qui prouve puisque la température reste constante que ce n'est pas une véritable solution et que le phénomène est plus compliqué.

Quant à la dissolution de la magnésie dans le chlorure de magnésium formé, je ne l'ai pas cherchée, car elle a été mesurée par ROBINSON et WAGGAMAN (38), puis par DRIOT (39). Ces auteurs sont d'accord pour trouver des nombres très faibles : 0,2 millimolécules par molécule de chlorure de magnésium; la quantité de chlorure de magnésium formée dans mes expériences était si faible que la solubilité devait être de l'ordre de 10^{-3} millimolécule, nombre négligeable devant ceux que j'obtenais.

Comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de magnésium.

a) J'ai d'abord comparé ces résultats à ceux de la courbe de 12° de la figure 6 (sans addition de chlorure d'ammonium).

Pour cela, j'ai raisonné de la façon suivante. Si, pour 1 molécule de Cl_2Mg , on a mis n molécules d'ammoniaque (n étant inférieur à 2) il précipiterait, s'il n'y avait pas solubilité dans le ClNH_4 formé et puisque la solubilité dans Cl_2Mg est négligeable, $\frac{n}{2}$ molécules de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Soit s le coefficient de solubilité trouvé dans le chlorure d'ammonium, il se dissout $\frac{n}{2} s$ molécules de magnésie et il ne doit précipiter que

$$\frac{n}{2} - \frac{n}{2} s = \frac{n}{2} (1 - s) \text{ molécule de magnésie.}$$

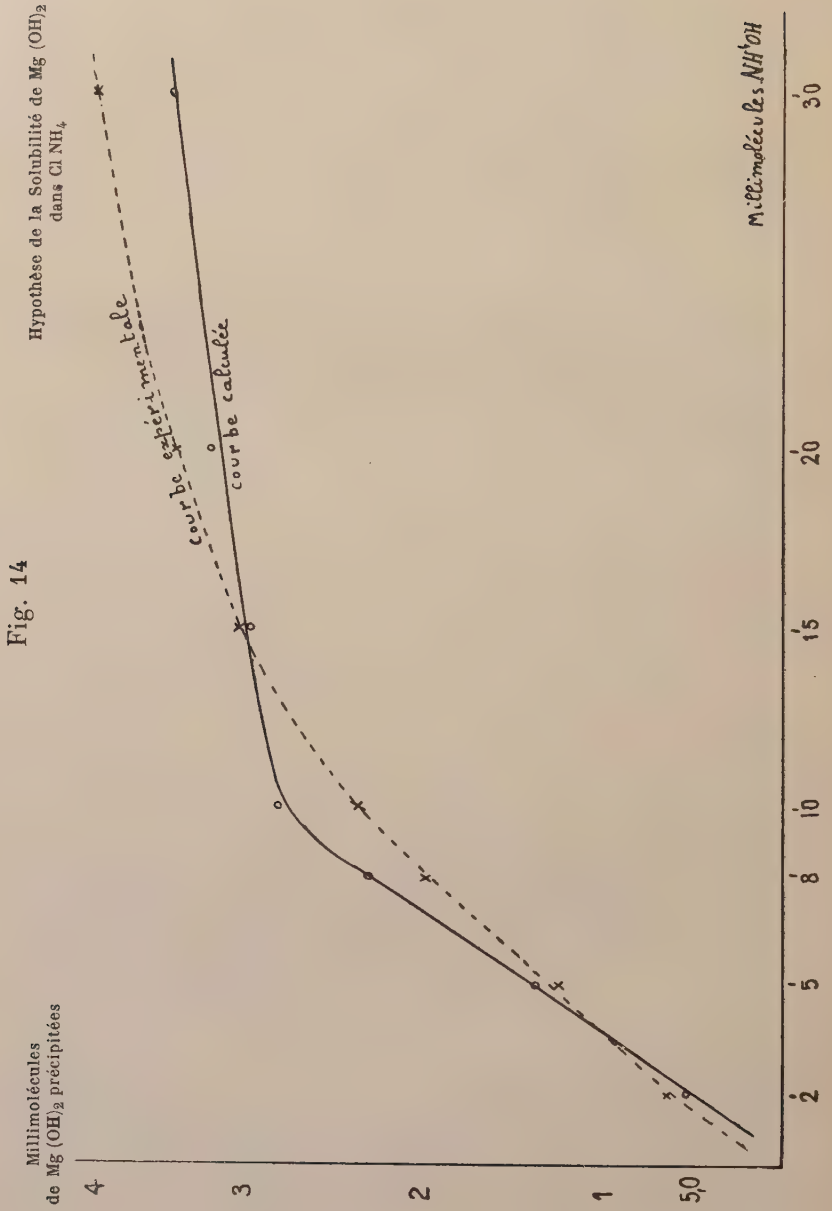
D'autre part, si n est supérieure à 2, il ne peut précipiter une quantité de magnésie supérieure à 1, et il reste $(1 - s)$ molécules de magnésie précipitée.

J'ai alors retracé les courbes de la figure 14; en abscisses le nombre de millimolécules d'ammoniaque, rapporté à 5 millimolécules de chlorure de magnésium, et en ordonnées le nombre de millimolécules de magnésie précipitées; la courbe en trait plein est obtenue par le calcul précédent; la courbe en traits interrompus est celle de la figure 6 obtenue expérimentalement. On voit que les deux courbes ne coïncident pas et n'ont même pas la même allure.

b) J'ai refait le même travail sur la courbe 1 de la figure 7; c'est-à-dire sur les expériences où le chlorure d'ammonium varie alors que la quantité d'ammoniaque reste constante et égale à 2 molécules pour 1 molécule de chlorure de magnésium. Les 2 courbes, l'expérimentale, et celle calculée de la même façon sont encore plus différentes.

L'hypothèse que ce serait la solubilité de la magnésie dans le chlorure d'ammonium qui expliquerait la précipitation incomplète de la magnésie ne peut donc être retenue seule; les phénomènes sont plus compliqués.

Remarque. — On trouve sur les tableaux qui ont servi à tracer les courbes et à discuter les différentes hypothèses faites par les auteurs qui ont étudié cette question, tableaux qui ne sont pas reproduits dans ce travail, les concentrations de l'ammoniaque que j'ai appelées, comme l'avais fait Löven, $[\text{NH}_3]$ et celles du chlorure d'ammonium, que j'ai appelées comme cet auteur $[\text{NH}_4+]$; ces nombres, je le rappelle, sont obtenus en divisant par le volume total de la solution les poids d'ammoniaque ou de chlorure d'ammonium qui restent en solution après précipitation de la magnésie, tous ces nombres étant rapportés à 1 molécule de chlorure d'ammonium.



Ces nombres $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_{4+}]$ varient en sens inverse. J'ai été alors conduite à calculer l'expression

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{NH}_{4+}]}{C^2}$$

C représentant la concentration initiale des 3 solutions de chlorure d'ammonium, chlorure de magnésium et ammoniacque, concentration, qui, je le rappelle est toujours la même dans chaque expérience.

Cette expression varie peu de l'ordre de 10 à 20 % pour chacune des courbes des figures 7 et 8 quoique les nombres de molécules de chlorure d'ammonium ajoutées à 100 molécules de chlorure de magnésium varient de 0 à 120 pour les premières courbes et de 0 à 200 pour les dernières; les moyennes de cette expression pour chacune des courbes sont :

Figure 7	Courbe 1	0,123	} Moyenne générale 0,133.
Figure 7	Courbe 2	0,123	
Figure 7	Courbe 3	0,122	
Figure 7	Courbe 4	0,132	
Figure 8	Courbe 2	0,148	
Figure 8	Courbe 3	0,152	

On serait alors tenté de chercher à calculer le nombre x de molécules de magnésie qui précipite dans une solution à 1 molécule de Cl_2Mg au litre pour une addition d'un nombre a de molécules d'ammoniacque ajoutées. Soit n le nombre de molécules de ClNH_4 , C la concentration initiale des 3 solutions :

$$\text{On a} \quad [\text{NH}_{4+}] = \frac{(2x + n) C}{1 + a + n}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{(a - 2x) C}{1 + a + n}$$

$$\text{Donc} \quad \frac{[\text{NH}_3][\text{NH}_{4+}]}{C^2} = \frac{(2x + n)(a - 2x)}{(1 + a + n)^2} = K$$

équation du second degré qui permettrait de connaître x , si l'on avait déterminé K par une expérience. Mais le

calcul d'erreur montre que des variations très faibles de K entraînent des variations énormes sur x ; la méthode est inapplicable. C'est parce que $[NH_3]$ et $[NH_4^+]$ varient relativement peu et sont peu différents l'un de l'autre que l'expression paraît rester constante. En tous cas, je n'ai pas trouvé de raison pour que cette expression soit constante.

CHAPITRE VII

PRÉCIPITATION DE LA MAGNÉSIE PAR L'AMMONIAQUE DANS LES SOLUTIONS D'IODURE DE MAGNÉSIUM EN PRÉSENCE D'IODURE D'AMMONIUM.

Si de nombreux auteurs ont étudié la précipitation de la magnésie à partir des solutions de chlorure de magnésium, et de quelques autres sels comme le nitrate ou le sulfate, je n'ai pas trouvé d'étude analogue faite sur l'iodure de magnésium en présence d'iodure d'ammonium.

J'ai donc essayé cette étude en employant les mêmes méthodes et les mêmes concentrations que dans les expériences du chapitre précédent.

Les solutions d'iodure de magnésium étaient préparées par dissolution de l'iodure octohydraté, $I_2Mg, 8 H_2O$, obtenu par action d'un grand excès de magnésium en limaille sur la solution d'acide iodhydrique à 65 %, filtration à l'abri de la lumière pour se débarrasser de l'excès de magnésium et évaporation de la dissolution à la température ordinaire dans le dessiccateur à acide sulfurique, à l'abri de la lumière.

Malgré les précautions prises, les cristaux d'iodure étaient très légèrement colorés en jaune, ce qui communiquait à la solution une coloration jaune très faible. Et quand on ajoutait de l'ammoniaque à ces solutions, la magnésie précipitée était aussi légèrement colorée en jaune, tandis que la solution filtrée devenait parfaitement incolore. Ce phénomène est bien connu depuis les travaux de GAY-LUSSAC (40) et surtout depuis ceux de WALKER ET KAY (41) qui croyaient obtenir par l'action de l'iode sur la magnésie de l'hypoiodite de magnésium. On sait, depuis les recherches de GUICHARD (42) et surtout, dans le cas de la magnésie précipitée, depuis les travaux de HANNY (43) que la coloration jaune ainsi obtenue et qui

sert qualitativement à reconnaître la magnésie, est due à une adsorption de l'iode par la magnésie. Comme la quantité d'iode adsorbée dépend de la concentration de la solution en iode, et que cette quantité d'iode libre était très faible, je ne me suis pas préoccupée de cette adsorption. Ainsi que dans les recherches faites avec le chlorure de magnésium les solutions d'iodure de magnésium, d'iodure d'ammonium et d'ammoniaque étaient toujours, dans une même série de recherches, à la même concentration. J'ai employé uniquement des solutions à 1 molécule au litre; le travail aurait été plus probant en prenant aussi des solutions plus concentrées comme pour le chlorure. Mais la quantité d'iode dont je disposais étant minime, je n'ai pu faire assez d'iodure de magnésium à $8 \text{ H}_2\text{O}$, dont le poids moléculaire est 422, pour faire les cent centimètres cubes au moins dont j'aurais eu besoin à la concentration de 2 molécules au litre.

Je me suis également bornée à faire les mesures à 12° , et les analyses étaient faites après 48 heures de contact à l'obscurité. La solution était alors filtrée rapidement et je dosais le magnésium restant en solution, ce qui me donnait le poids de magnésie précipitée.

1°) Dans une première série d'expériences, j'ai étudié l'influence de la proportion d'ammoniaque sur la précipitation de la magnésie en l'absence d'iodure d'ammonium. La courbe obtenue (fig. 15) ressemble beaucoup à celle que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de magnésium en l'absence du chlorure d'ammonium. Pour faciliter la comparaison, j'ai marqué par une croix les poids de magnésie de la courbe 12° de la figure 6. On voit que les poids de magnésie précipitée sont légèrement supérieurs pour les fortes additions d'ammoniaque dans l'iodure de magnésium; mais la différence n'atteint pas 5 %. Il est probable que les phénomènes seraient aussi identiques pour d'autres concentrations.

2° Dans une deuxième série d'expériences, j'ai étudié l'influence de la proportion d'iodure d'ammonium pour une proportion d'ammoniaque constante et égale à deux molécules d'ammoniaque par molécule d'iodure de magnésium. Pour la même raison que plus haut je n'ai pu étudier les solutions plus concentrées d'iodure de magnésium.

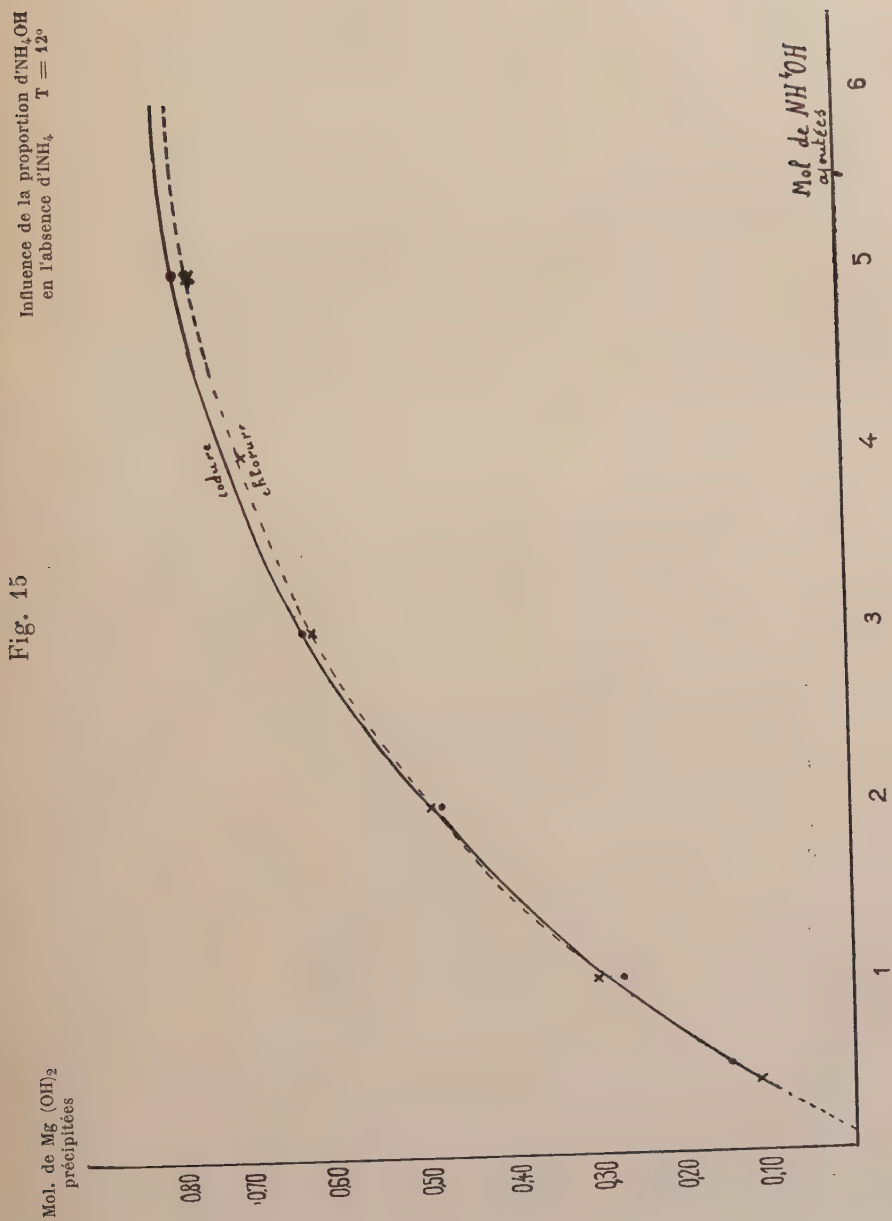
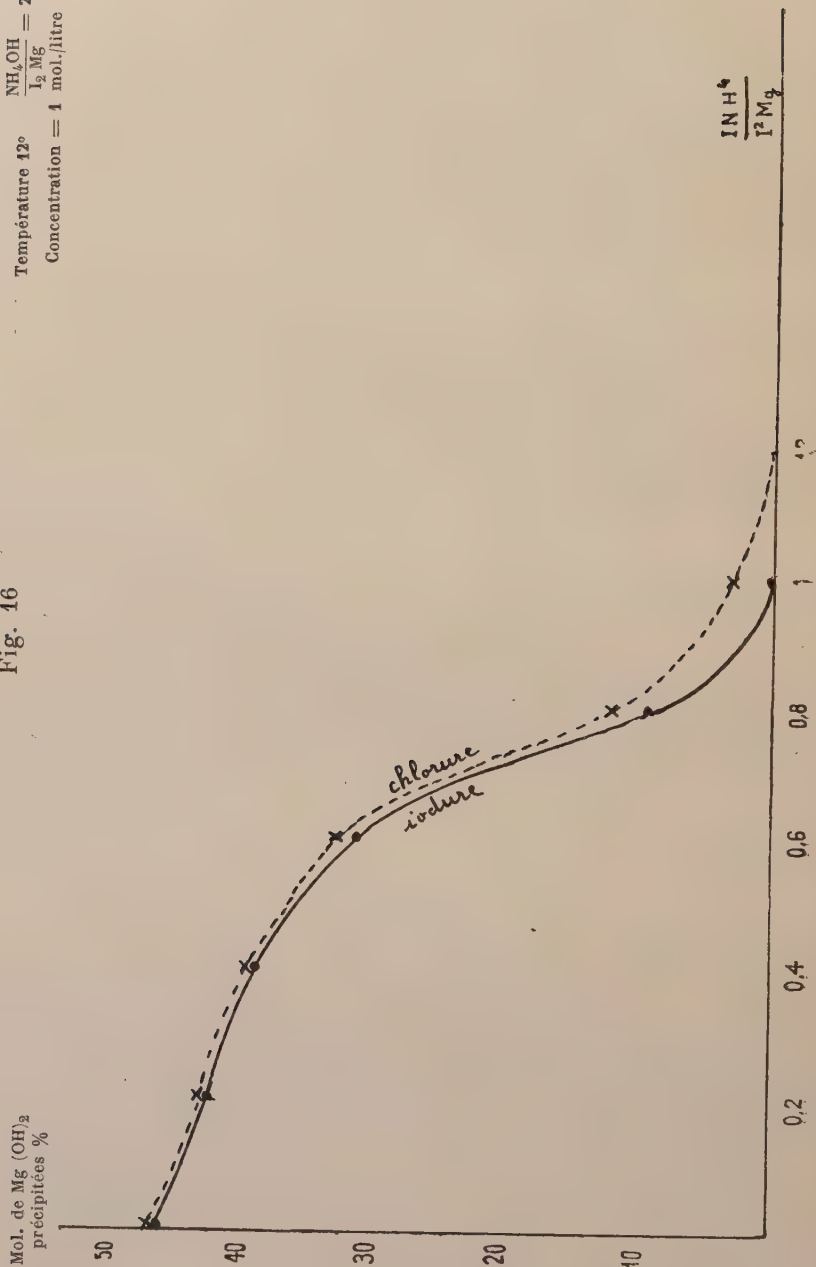


Fig. 46

Température 12°
Concentration = 1 mol./litre
 $\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{I}_2\text{Mg}} = 2$



Les résultats sont donnés par la figure 16 où l'échelle des coordonnées est la même que celle de la figure 7 relative au chlorure de magnésium. Pour faciliter la comparaison entre les deux substances, j'ai reporté la courbe 1 de la figure 7 en pointillé. Là encore la différence est d'autant plus marquée que la proportion d'iodure d'ammonium est plus grande; l'iodure d'ammonium, pour les fortes concentrations moléculaires, empêche un peu plus la précipitation de la magnésie que le chlorure d'ammonium, mais les différences absolues sont assez faibles. Pour empêcher complètement la précipitation de la magnésie par deux molécules d'ammoniaque, il suffit d'une molécule d'iodure d'ammonium, alors qu'il fallait 1,2 molécule de chlorure d'ammonium dans le cas du chlorure de magnésium.

Ces faits ne paraissent donc pas très différents de ceux qui ont été observés sur les solutions de nitrate de magnésium et de sulfate de magnésium, sels pour lesquels pourtant on n'avait pas étudié de concentrations aussi fortes que celles que j'ai étudiées. Ils militent, comme les précédents, en faveur des explications de LÖVEN et de ses successeurs.

CONCLUSION

I. Pour essayer les combinaisons organiques de l'iodure de magnésium, j'ai d'abord été conduite à préparer de l'iodure de magnésium anhydre.

1° J'ai essayé successivement l'action directe de l'iode et du magnésium, soit seuls, soit en suspension dans le benzène, puis la déshydratation de l'iodure octohydraté que j'ai préparé par plusieurs procédés. Cette déshydratation ne donnant que de la magnésie, j'ai préparé le sel double $I_2Mg, 6 NH_4, 6 H_2O$, et j'ai essayé sa décomposition soit seul, soit en présence d'un excès d'iodure d'ammonium à toute une série de températures. L'iodure anhydre obtenu contenait toujours au moins 6 à 10 % de magnésie.

2° J'ai eu de meilleurs résultats en préparant le diéthérate $I_2Mg, 2(C_2H_5)_2O$ et en le chauffant dans le vide; l'iodure de magnésium obtenu peut ne contenir que 3 % de magnésie.

3° Grâce à ce diéthérate, j'ai obtenu plusieurs combinaisons de l'iodure de magnésium avec les alcools. Le composé hexaméthanol cristallise bien; j'ai étudié ses propriétés et en particulier sa décomposition. Les composés avec les autres alcools donnent des solutions très visqueuses dont on peut faire cristalliser à basse température les composés analogues, mais ces cristaux fondent à la température ordinaire.

Tous ces composés en se décomposant, donnent toujours de l'iodure mélangé de magnésie.

J'ai préparé l'iodure hexaméthanol par action directe, et j'ai pu mettre en évidence le méthanoxyiodure de magnésium $I_2Mg, 3(CH_3O)_2Mg, 11 CH_3OH$.

4° La formation constante de magnésie m'ayant montré que ces composés étaient des complexes où le magnésium est fortement relié à l'oxygène, j'ai essayé des combinaisons sans oxygène.

J'ai obtenu deux combinaisons avec l'aniline.



J'ai étudié quelques-unes de leurs propriétés et en particulier leur décomposition. La fin de la décomposition donne du magnésium et du nitrure Mg_3N_2 .

J'ai alors essayé une combinaison à la fois oxygénée et azotée, j'ai préparé le composé avec 6 urées : I_2Mg , $6 CO(NH_2)_2$. Sa décomposition donne surtout de la magnésie.

II. Dans une deuxième partie, j'ai étudié l'action de l'iodure d'ammonium sur la précipitation de la magnésie par l'ammoniaque dans l'iodure de magnésium.

1° Pour comparer ces résultats à ceux produits par le chlorure d'ammonium dans les solutions de chlorure de magnésium, j'ai repris la question systématiquement en ne faisant varier dans chaque série d'expériences qu'un seul facteur. J'ai repris les trois solutions à la même concentration et j'ai fait varier le temps seul, la température seule, la concentration des solutions employées, la proportion d'ammoniaque en l'absence de chlorure d'ammonium, la proportion de chlorure d'ammonium pour une proportion constante d'ammoniaque et de chlorure de magnésium. Et j'ai construit avec ces résultats toute une série de courbes en changeant les grandeurs choisies en abscisses.

2° Puis j'ai étudié de la même manière, quoique de façon moins complète, l'action de l'iodure d'ammonium sur les solutions d'iodure de magnésium. Les courbes obtenues s'identifient presque complètement avec celles du chlorure.

3° En outre de l'intérêt pratique que ces résultats peuvent apporter en analyse qualitative, ils m'ont permis de soumettre à la critique du calcul les nombreuses explications données sur le rôle du chlorure d'ammonium. Les hypothèses de Löven se confirment tant qu'il n'y a pas de chlorure d'ammonium; elles sont de moins en moins exactes quand la proportion de chlorure d'ammonium augmente. Les hypothèses que j'ai étudiées, provenant d'autres auteurs, ne concordent pas avec les nombres que j'ai trouvés. Il en est de même de l'hypothèse que j'ai essayé de faire, d'une simple solubilité de la magnésie dans le chlorure d'ammonium. Les courbes de solubilité que j'ai obtenues ne coïncident pas avec les courbes expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. WAHL et J. P. SISLEY, Bull. Soc. Chim., 1928, **43**, p. 1279.
- (2) NICLOUX, Bull. Soc. Chim. Biol., 1931, **13**, p. 857 et 918.
- (3) L.-J. GAY-LUSSAC, Ann. Chim., 1814, **91**, p. 40.
- (4) O. LERCH, J. pr. ch., 1883 [2], **28**, p. 346.
- (5) I. PANFILOW, J. Russ. Ges. (chem.), 1894, **26**, p. 237.
- (6) J. RABATÉ, Documentation chimique, 1936, **43**, p. 78.
- (7) M^{lle} M.-L. QUINET, Thèse de Doctorat. 1937.
- (8) BUNSEN, Liebigs Ann., 1852, **82**, p. 137.
- (9) PHIPSON, Proc. Roy. Soc., 1864, **13**, p. 217.
- (10) BODROUX, Bull. Soc. Chim., 1902, [3], **27**, 349.
- (11) GUICHARD, Manuel de Travaux pratiques de chimie générale, p. 181.
- (12) G. DEVOTO et G. JENY, Gazz., 1931, **61**, p. 308.
- (13) M. LINHARD et M. STEPHAN, Z. phys. chem., 1933, **167**, p. 88.
- (14) DE SCHULTEN, Bull. Soc. Chim., 1900, [3], **23**, p. 158.
- (15) N. ZELINSKY, J. Russ. Ges., 1903, **35**, p. 400.
- (16) E.-E. BLAISE, C. R., 1904, **139**, p. 1211.
- (17) F. B. AHRENS et A. STAPLER, Ber., 1905, **38**, p. 3267.
- (18) E. E. BLAISE, Bull. Soc. Chim., 1906, [3], **35**, p. 91.
- (19) B. MENSCHUTKINE, Z. anorg. Chem., 1906, **49**, p. 40.
- (20) B. MENSCHUTKINE, Z. anorg. Chem., 1907, **52**, p. 15.
- (21) L.-J. OLMER et M^{lle} M.-L. QUINET, Bull. Soc. Chim., 1934, [5], **1**, p. 1579.
- (22) B. M. MENSCHUTKINE, Z. anorg. Chem., 1907, **52**, p. 152.
- (23) B. M. MENSCHUTKINE, J. Soc. phys. Chim., R., 1906, **38**, p. 1229.
- (24) B. M. MENSCHUTKINE, Z. anorg. Chem., 1909, **61**, p. 113.
- (25) M. BERTHELOT, Bull. Soc. Chim., 1887, **47**, p. 835 et 838.
- (26) LÖVEN, Z. anorg. Chem., 1896, **11**, p. 404.
- (27) E. P. TREADWELL, Z. anorg. Chem., 1903, **37**, p. 326.
- (28) F. JACKSON, J. Am. Chem. soc., 1903, **25**, p. 992.
- (29) W. HERZ et G. MUHS, Z. anorg. Chem., 1904, **38**, p. 138.
- (30) D. E. DIONISSIEF, J. Soc. phys. Chem. Russ., 1913, **45**, p. 905.

- (31) E. BRUNNER-HELV, Chim. Acta., 1919, **2**, p. 277.
 - (32) H. T. S. BRITTON, J. Chem. Soc. London., 1925, **127**, p. 2110.
 - (33) H. R. DHAR, Z. anorg. Chem., 1926, **153**, p. 323.
 - (34) H. FREDHOLM, Z. anorg. Chem., 1934, **218**, p. 169.
 - (35) N. VON GLASENAPP, Zement., 1922, **11**, 489.
 - (36) LUKENS, J. Am. Chim. Soc., 1932, **6**, p. 2372.
 - (37) M^{lle} M.-L. DELYON, Thèse de Doctorat, Paris, 1937, p. 31, 34, 39 et 51.
 - (38) ROBINSON et WAGGAMAN, J. Phys. Chem., 1909, **13**, p. 673.
 - (39) DRIOT, Thèse de doctorat, Paris.
 - (40) GAY-LUSSAC, Recherches, Paris, 1811.
 - (41) WALKER et KAY, Proc. Roy. Soc. Edimbourg, 1896, p. 236.
 - (42) GUICHARD, Bul. Soc. Chim., 1910, **7**, p. 1019.
 - (43) A. HANNY, C. R., 1926, **183**, p. 129.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DES RAYONS X A L'ÉTUDE DES PARAFFINES

Vu et approuvé :

Paris, le 3 septembre 1942

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

P. MONTEL

Vu

et Permis d'imprimer :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris.*

GILBERT GIDEL

Imprimé en France
TYP. FIRMIN-DIDOT & C^{ie}
PARIS - 1942

Imprimé en France
TYP. FIRMIN-DIDOT ET C^{ie}
MÉNIL - 1942